

Michael Karlsson

# Asfalteenien poisto pohjaöljystä

Metropolia Ammattikorkeakoulu  
Laboratorioanalyttikko (AMK)  
Laboratorioalan koulutusohjelma  
Opinnäytetyö  
20.11.2013

Tekijä Otsikko  Sivumäärä Aika	Michael Karlsson Asfalteenien poisto pohjaöljystä  34 sivua + 4 liitettä 20.11.2013
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioala
Ohjaajat	Erikoisasiantuntija, TKT Esko Karvinen Yliopettaja, FL Jukka Niiranen
<p>Tämä opinnäytetyö toteutettiin Neste Oilin tutkimus- ja kehitysyksikössä Porvoon Kilpilahdessa.</p> <p>Työn tavoitteena oli tutkia miten liuottimen ja liuotinsuhteen valinta vaikuttavat hiilivetyyn liukenevan malteenijakeen koostumukseen, kun pohjaöljystä poistetaan liukenematon asfalteenijae.</p> <p>Tutkimuksessa käytettiin näytteenä raakaöljyn tyhjiötislauksen pohjaöljyä. Liuottimina käytettiin heksaania, heptaaia sekä oktaania ja liuotinsuhteista tutkittiin öljy-liuotinsuhteita 1:30, 1:40 sekä 1:50. Liuotuksessa muodostuneet jakeet erotettiin suodattamalla ja ne analysoitiin käyttäen SARA-komponenttianalyysiä malteenijakeiden koostumuksien analysointiin sekä optista ICP:tä jakeiden metallipitoisuuksien selvittämiseksi.</p> <p>Tuloksista todettiin, että mitä lyhyempiketjuista hiilivetyä liuottimena käytettiin, sitä enemmän asfalteenia pystyttiin poistamaan. SARA-analyysin perusteella heksaanilla pystyttiin poistamaan jopa 75 % asfalteenista, oktaanilla vain noin 50 %. Asfalteenien mukana öljystä poistui metalliyhdisteitä, ja tutkimuksessa havaittiin korrelaatio asfalteenisaannon ja malteenijakeen nikkeli- ja vanadiinipitoisuuksien välillä. Heksaani todettiin tutkimuksen perusteella parhaaksi liuottimeksi asfalteenien poistamiseen. Eri liuotinsuhteiden välillä ei havaittu merkittäviä eroja.</p>	
Avainsanat	asfalteenit, pohjaöljy

Author Title	Michael Karlsson Removal of Asphaltenes from Residue
Number of Pages Date	34 pages + 4 appendices 20 November 2013
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Esko Karvinen, Senior Associate Jukka Niiranen, Senior Lecturer
<p>This thesis was carried out at Neste Oil's research and development unit in Kilpilahti, Porvoo.</p> <p>The aim of the study was to investigate how the choice of solvent and the solvent ratio affect the composition of the hydrocarbon soluble malthene fraction when the insoluble asphaltene fraction is removed.</p> <p>The effect of the solvent was studied using a sample from the residue of the vacuum distillation of crude oil. Hexane, heptane and octane and oil to solvent ratios of 1:30, 1:40, and 1:50 were used in the study. The fractions were separated from the dissolved oil by filtration. SARA analysis was used to examine the compositions of the malthene fractions and optical ICP was used to determine the metal concentrations in both fractions.</p> <p>The conclusion of the thesis is that a shorter chained hydrocarbon is more suitable for removing asphaltenes. On the basis of the SARA analysis, hexane removed up to 75 % of the asphaltenes while octane removed only about 50 %. As asphaltenes were removed so were metallic constituents. A correlation between the asphaltene yield and nickel and vanadium concentrations in the malthene fractions was found. The study found hexane to be the most suitable solvent for removing asphaltenes. Different solvent to oil ratios were not perceived to have noticeable differences on the fractions.</p>	
Keywords	asphaltenes, residue

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Raakaöljy	2
2.1	Rikki-, typpi- ja happiyhdisteet raakaöljyssä	2
2.2	Raakaöljyn jalostaminen	3
3	Asfalteenit	5
3.1	Asfalteenien rakenne ja ominaisuudet	5
3.2	Asfalteenien aiheuttamat ongelmat	6
3.3	Asfalteenien poistaminen teollisissa prosesseissa liuottimen avulla	7
3.4	Asfalteenit ja metallit	9
4	Asfalteenien poistamisen vaikutuksen analysointi	11
4.1	SARA-analyysi	11
4.2	Induktiivisesti kytketty plasma, ICP	14
5	Asfalteeni- ja malteenijakeiden eristäminen	16
5.1	Menetelmän kuvaus	16
5.2	Erotukseen käytetyt liuottimet ja liuotinmäärät	17
5.3	Käytetyt analyysilaitteet ja reagenssit sekä suodatin	17
6	Asfalteeni- ja malteenijakeiden analysointi	19
6.1	Komponenttianalyysi SARA-menetelmällä	19
6.2	Optinen ICP	20
7	Tulokset	22
7.1	Liuottimen vaikutus saantoihin	22
7.2	Liuottimen vaikutus malteenijakeen koostumukseen	23
7.3	Liuottimen vaikutus malteenijakeen metallipitoisuuteen	27
7.4	Liuottimen vaikutus asfalteenijakeen metallipitoisuuteen	29
8	Päätelmät	32
	Lähteet	33

## Liitteet

Liite 1. ICP-metodi

Liite 2. Kokeiden punnitustulokset ja saannot

Liite 3. SARA-tulokset

Liite 4. ICP-tulokset

## Lyhenteet

DAO	Deasphalted oil; öljy, josta on poistettu asfalteenit
FID	Flame ionization detector; liekki-ionisaatiodektektri
FPD	Flame photometric detector; liekkifotometrinen detektori
ICP	Inductively coupled plasma; induktiivisesti kytketty plasma
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbon; polysyklinen aromaattinen hiilivety
PTFE	Polytetrafluoroeteeni, kauppanimeltään teflon
R/A	Resins / asphaltenes; hartsien pitoisuus jaettuna asfalteenien pitoisuudella
TLC	Thin layer chromatography; ohutlevykromatografia

## 1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehtiin Neste Oilin Tutkimus- ja kehitysyksikön prosessiteknologiayksikön pohjaöljylaboratoriossa Porvoon Kilpilahdessa. Neste Oil on korkealaatuisiin liikenteen polttoaineisiin keskittyvä suomalainen jalostus- ja markkinointiyhtiö.

Öljynkäytön jatkuva lisääntyminen on vähentänyt laadultaan parhaiten jalostukseen soveltuvien raakaöljyjen tarjontaa. Lisäksi lainsäädännön kiristyminen asettaa kasvavia vaatimuksia polttoaineiden puhtaudelle. Haasteellisemmat olosuhteet vaativat jalostamoilta uusia ratkaisuja, jotta riittävän suuri osa lähtöaineesta saadaan jalostettua ongelmitta nestemäiseksi polttoaineeksi. [1, s. 192.]

Raakaöljyt koostuvat lukemattomista erilaisista ja erikokoisista hiilivety-yhdisteistä. Lisäksi ne sisältävät rikki-, typpi ja happiyhdisteitä. Tärkeimmät raakaöljyn laatua kuvaavat ominaisuudet ovat rikkipitoisuus ja tiheys [1, s. 122]. Tässä työssä käsitellään asfalteenia, jotka ovat yksi öljynjalostuksessa eniten ongelmia aiheuttava yhdisteryhmä, sekä tutkitaan niiden poistamista öljystä liuottimen avulla.

Malteenijakeeksi kutsutaan jätettä, joka jää jäljelle, kun öljystä on poistettu asfalteenit. Työn tavoitteena oli tutkia, millainen vaikutus asfalteenien poistamisella on jäljelle jäävään malteenijakeeseen, kun poistamiseen käytetään eri liuottimia ja öljyliuotinsuhteita.

## 2 Raakaöljy

Raakaöljyt koostuvat suurimmaksi osaksi, yleensä yli 75-prosenttisesti, parafiinisista, naftaleenisista ja aromaattisista hiilivedyistä [2, s. 52]. Lisäksi ne sisältävät rikki-, typpi- ja happiyhdisteitä sekä pieniä määriä metalleja. Raakaöljyt vaihtelevat laajasti koostumukseltaan ja ominaisuuksiltaan alkuperästään riippuen. [3.]

Parafiinit ovat suoraketjuisia tai haaroittuneita alifaattisia yhdisteitä. Naftaleenit sisältävät tyydyttyneen rengasrakenteen. Raakaöljystä merkittävä osuus on 5 tai 6 hiiliatomin renkaan sisältäviä naftaleeneja. Aromaattit sisältävät rakenteessaan bentseenirenkaan. Raakaöljyssä aromaattiset hiilivedyt sisältävät usein myös naftaleenisia osia ja parafiinisia sivuketjuja. [4.]

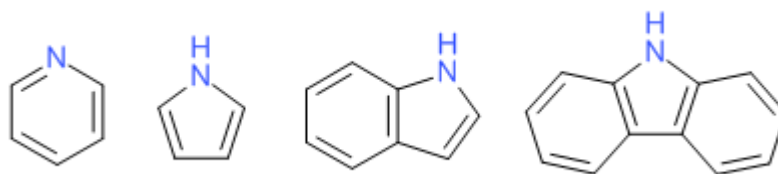
### 2.1 Rikki-, typpi- ja happiyhdisteet raakaöljyssä

Raakaöljyn rikkipitoisuus on yleensä välillä 0,1 - 3 % mutta voi olla jopa 5 % kaikkein raskaimmissa raakaöljyissä [1, s. 18]. Rikkipitoisuus on tiheyden ohella tärkein raakaöljyn laatua kuvaava ominaisuus. Raakaöljy luokitellaan yleensä vähärikkiseksi kun sen rikkipitoisuus on alle 0,5 %, ja runsasrikkiseksi, kun rikkiä on yli 0,5 % [5]. Yleisesti raskaammat eli tiheämmät raakaöljyt sisältävät enemmän rikkiä kuin kevyemmät [2, s. 65 - 69].

Rikkiyhdisteet raakaöljyssä vaihtelevat rikkivedystä ja yksinkertaisista tioleista (R-S-H), useamman renkaan yhdisteisiin. Raakaöljyä tislattaessa, rikkiyhdisteitä kertyy kaikkiin jakeisiin, mutta yleisesti enemmän raskaampiin (korkeamman kiehumispisteen omaaviin) jakeisiin kuin kevyempiin. Toisaalta rikkiyhdisteitä saattaa kertyä keskijakeisiin jopa enemmän kuin raskaimpiin jakeisiin suurimolekyylisten rikkiyhdisteiden hajotessa tislauksessa [2, s. 65 – 60.]

Raakaöljyjen typpipitoisuudet vaihtelevat yleensä välillä 0,1 - 0,9 %. Typpiyhdisteet ovat useimmiten pyridiini-, pyrroli-, indoli- ja karbatsolijohdannaisia (kuva 1). Tiheämmät raakaöljyt sisältävät yleensä enemmän typpeä kuin kevyemmät. Typpiyhdisteet kertyvät tislattaessa raskaampiin jakeisiin. Typpeä esiintyy myös metallikomplekseja muodostavissa porfyriiniyhdisteissä [2, s. 72 - 75], joita tarkastellaan tarkemmin myöhemmin. Typpi yhdisteistä osa on emäksisiä, ja ne haittaavat siten happamien katalyyttien toimintaa jalostusvaiheessa. [6.]





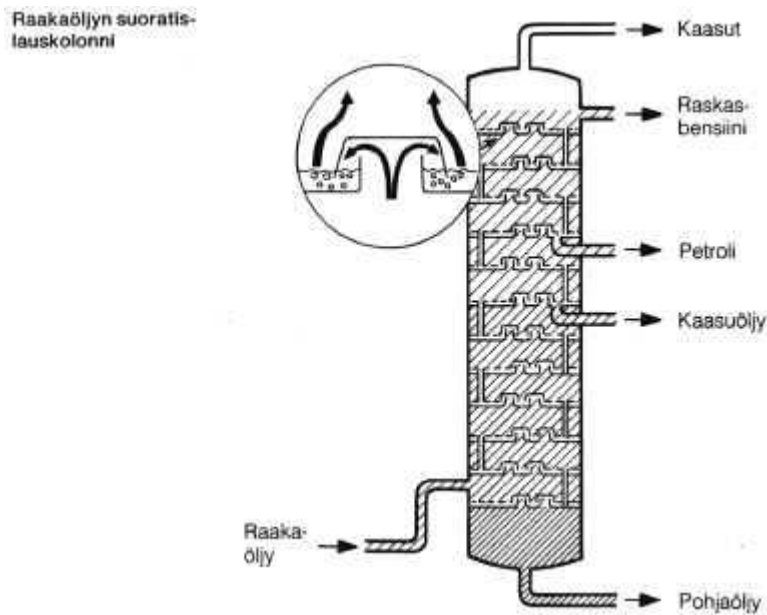
Kuva 1. Yhdisteet vasemmalta oikealle: pyridiini, pyrroli, indoli ja karbatsoli.

Happea on raakaöljyssä yleensä alle 2 %. Happiyhdisteitä esiintyy tislattaessa eniten raskaammissa jakeissa, ja tislausjäännöksen happipitoisuus voi olla jopa 8 %. Kevyemmissä jakeissa happi esiintyy karboksyylihapoissa ja fenoleissa. Tislausjäännöksestä on löydetty muun muassa eettereitä, estereitä ja ketoneita, mutta on mahdollista, että kyseiset yhdisteet ovat syntyneet vasta jalostusvaiheessa. [2, s. 70 – 71.]

## 2.2 Raakaöljyn jalostaminen

Raakaöljyä ei sellaisenaan käytetä mihinkään, vaan siitä jalostetaan ominaisuuksiltaan eri tarkoituksiin sopivia tuotteita. Jalostusprosessi voidaan jakaa kolmeen kategoriaan: jakeiden erotukseen, muokkaukseen ja puhdistukseen. Raakaöljyn jalostaminen aloitetaan yleensä fysikaalisesti öljyyn sekoittuneiden epäpuhtauksien, kuten suolojen, veden ja sedimenttien, poistamisella. Tämän jälkeen raakaöljy esikuumennetaan 355 - 370 °C:ksi ja siirretään tislauskolonnein, jossa valtaosa öljystä höyrystyy. [3.]

Raakaöljyn tislauskolonne on eritetty kuvassa 2. Tislauskolonnin tarkoituksena on erottaa öljystä ominaisuuksiltaan samankaltaisia yhdisteitä omiksi jakeikseen kiehumispisteen perusteella. Tislauskolonnia hallitusti jäähdyttämällä saadaan erotettua öljystä eri kiehumispisteet omaavia jakeita. Esimerkiksi bensiiniä tiivistyy tislauskolonnissa enintään 100 °C:ssa, lentopetroli enintään 260 °C:ssa ja diesel enintään 360 °C:ssa. Tislaustilaa ei voi enää merkittävästi nostaa yli 360 °C:n ilman, että öljyssä alkaa tapahtua hajoamisreaktioita. Raakaöljyn osaa joka ei höyrysty tislauskolonnissa, sanotaan pohjaöljyksi. Pohjaöljyn tislaamista voidaan jatkaa tyhjiötislauksessa. Tyhjiössä aineiden kiehumispisteet alenevat, ja erotusta voidaan jatkaa. [7.]



Kuva 2. Kaaviokuva tislauskolonnista [8]. Mitä enemmän taseja tislauskolonnissa on sitä tarkemmin eri jakeet saadaan erotettua toisistaan.

Eri jakeiden erottamisen jälkeen alkaa öljyn muokkaus. Muokkauksessa jakeiden arvoa nostetaan kemiallisten reaktioiden avulla joko pilkkomalla raskaiden jakeiden hiiliketjuja kevyemmiksi tai yhdistämällä kevyempien jakeiden hiiliketjuja toisiinsa. Jalostamossa on käytössä laajaa kirjo erilaisia muokkausprosesseja. [7.]

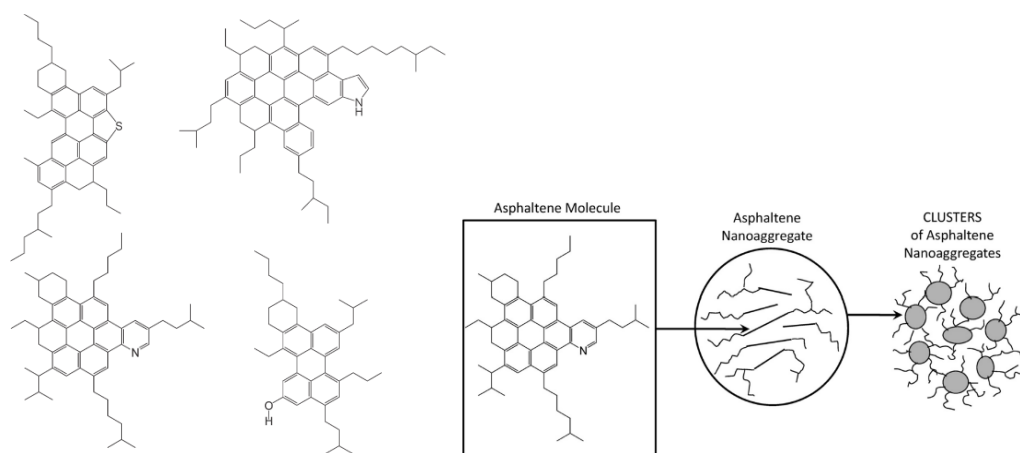
Puhdistusprosesseissa jakeista poistetaan raakaöljystä peräisin olevia haitallisia yhdisteitä puhtaampien tuotteiden aikaansaamiseksi. Merkittävimmät epäpuhtaudet, joita poistetaan, ovat rikkiyhdisteet. Puhdistusprosessit voivat sijoittua koko prosessissa joko ennen muokkausprosessia, sen jälkeen tai sen yhteyteen. Mitä puhtaampaa raakaöljyä jalostamalla käytetään sitä vähemmän on tarvetta puhdistusprosesseille. [7.]

### 3 Asfalteenit

#### 3.1 Asfalteenien rakenne ja ominaisuudet

Asfalteenit ovat öljyn raskain ja aromaattisin komponentti. Asfalteenit määritellään liukoisuutensa mukaan yleensä fraktiona joka liukenee tolueeniin mutta on liukenematon n-pentaaniin tai n-heptaaniin. Liutussuhteena käytetään yleensä 1:40 (öljy:liuotin). Myös muita alkaaneja sekä niiden seoksia käytetään asfalteenien erottamiseen. Eri liuottimia käyttämällä asfalteenifraktion koostumus on erilainen. Esimerkiksi n-pentaania liuottimena käytettäessä saadaan määrällisesti enemmän asfalteeneja kuin n-heptaanilla, johon suurempi osa öljystä liukenee. [1, s. 28.]

Rakenteeltaan asfalteenimolekyylit ovat kuvassa 3 näkyvien molekyylien tyypisiä, aromaattisia yhdisteitä. Asfalteenimolekyylit kasaantuvat nanoaggregaateiksi, kunnes molekyylien alifaattiset osat muodostavat riittävän steerisen esteen uusille asfalteenimolekyyliille. Nanoaggregaatit voivat edelleen yhdistyä klustereiksi [9]. Nanoaggregaatit koostuvat alle kymmenestä molekyylistä ja klusterit alle kymmenestä nanoaggregaatista [10].

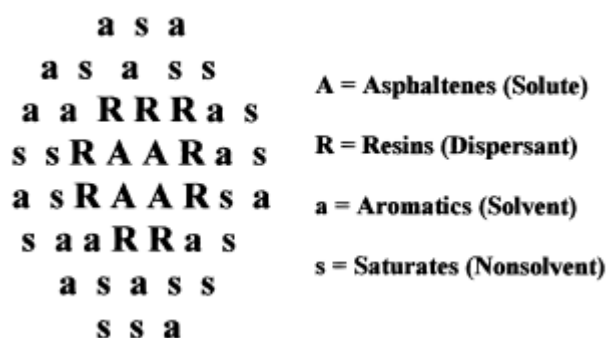


Kuva 3. Esimerkkejä asfalteenien molekyylirakenteesta ja aggregaattien muodostumisesta [9].

Arviot asfalteenien rakenteesta ja ominaisuuksista, etenkin molekyylipainosta, ovat vaihdelleet paljon tutkijoiden keskuudessa. Sopivien menetelmien löytäminen asfalteenien rakenteiden määrittämiseksi on ollut niiden moninaisuuden ja monimutkaisuuden takia haasteellista. Uusimpien tutkimusten mukaan asfalteenien molekyylipainot ovat

keskimäärin 750 Da ja molekyylit koostuvat yhdestä, neljästä kymmeneen aromaattista rengasta sisältävästä PAH-yhdisteestä sekä alifaattisista sivuketjuista. Osassa tutkimuksissa on toisaalta viitteitä pienemmistä PAH-yhdisteistä tai kahden PAH-yhdisteen rakenteesta [10]. Vielä 1998 arviot asfalteenien molekyylipainoista vaihtelivat tuhannesta jopa miljardiin Da:iin [9].

Kuvassa 4 on esitetty malli raakaöljyn rakenteesta, jossa öljyn komponentit on ryhmitelty neljään kategoriaan: asfalteeneihin (A), hartseihin (R), aromaatteihin (a) ja saturaatteihin (s). Hartsit ovat asfalteenien kaltaisia suuria ja aromaattisia molekyylejä jotka, toisin kuin asfalteenit, ovat liukenevia n-heptaaniin. Hartsit lisäävät asfalteenien liukoisuutta öljyyn, joten asfalteenien ja hartsien pitoisuuksien suhdetta voidaan käyttää asfalteenien stabiilisuuden arviointiin. [11.]



Kuva 4. Raakaöljyn fysikaalinen malli [11].

### 3.2 Asfalteenien aiheuttamat ongelmat

Asfalteenit ovat öljyyn huonosti liukenevia ja saostuvat helposti öljyn liuotuskyvyn heikentyessä. Jalostamoissa öljyn koostumusta muutetaan, sitä sekoitetaan muihin öljyihin, lämmitetään, viilennetään, pidetään korkeassa paineessa ja erotetaan fraktioihin. Edellä mainitut toimenpiteet ovat välttämättömiä öljynjalostuksessa mutta aiheuttavat muutoksia öljyn koostumukseen sekä asfalteenien rakenteeseen ja siten asfalteenien liukoisuuteen.

Saostuessaan asfalteenit aiheuttavat ongelmia likaamalla laitteistoja ja myötävaikuttamalla koksen muodostumiseen. Lopulta saostuminen johtaa tilanteeseen, jossa prosessi on keskeytettävä laitteistojen puhdistamiseksi. Likaantumisen lisäksi asfalteenien saostuminen heikentää öljynjalostuksessa käytettävien katalyyttien toimintaa ja lyhen-

tää niiden elinkaarta aiheuttaen lisäkustannuksia. Asfalteenien liuottaminen takaisin öljyyn esimerkiksi lämpötilaa nostamalla voi olla prosessissa mahdotonta, koska asfalteenien liukeneminen on saostumista paljon hitaampi prosessi eikä saostuman kohdalle todennäköisesti saada riittävää sekoitusta [1, s. 126 - 127, 195]. Kuvassa 5 nähdään asfalteenien saostumisesta lähes tukkiutunut öljyn syöttöputki.



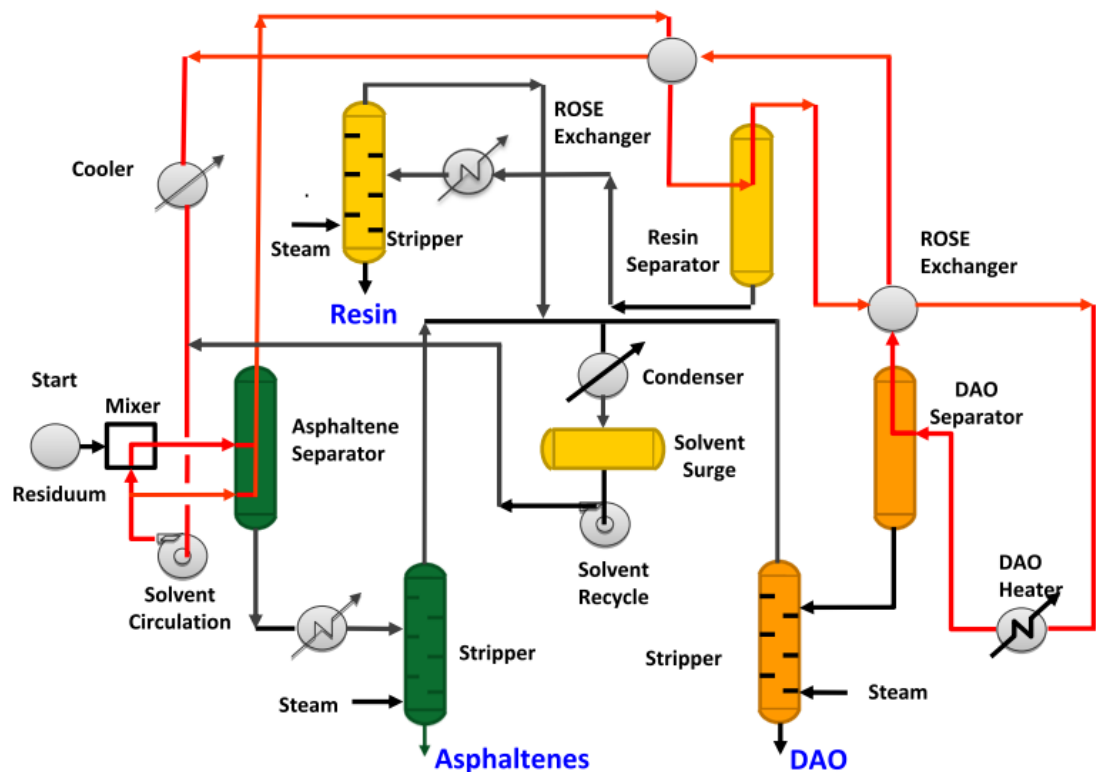
Kuva 5. Saostuneiden asfalteenien likaama tislaukskolonnin öljyn syöttöputki [12].

### 3.3 Asfalteenien poistaminen teollisissa prosesseissa liuottimen avulla

Vuonna 1934 Ulric Bray patentoi menetelmän, jossa asfalteenit poistetaan öljystä liuottimen avulla. Perusajatus menetelmässä on sama kuin nykyaikaisissakin menetelmissä: öljyä uutetaan liuottimella, johon asfalteenit eivät liukene, asfalteenit ja liuennut öljy erotetaan ja liuotin haihdutetaan öljyjakeesta. Asfalteenien poistamisessa liuottimen avulla öljyn ominaisuudet eivät muutu yhtä merkittävästi kuin esimerkiksi tislaamalla. Menetelmää käytettiin varsinkin korkealaatuisten voiteluöljyjen valmistamisessa. [13; 14, s. 71 - 74.]

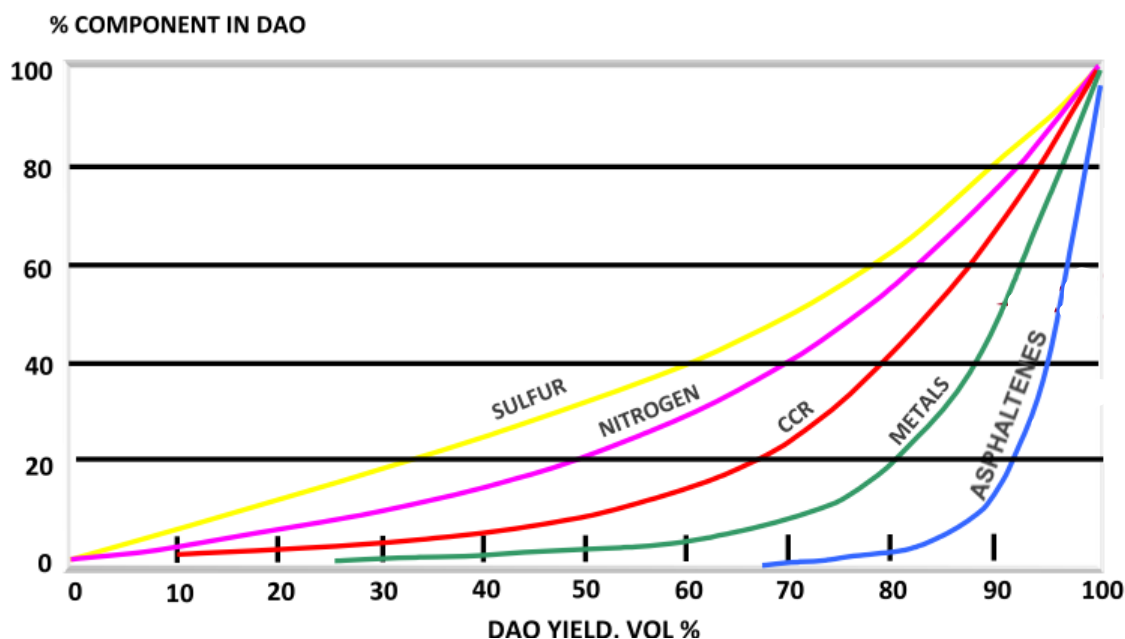
Liuottimen käyttö asfalteenien poistamiseksi yleistyi, kun 1970-luvun loppupuolella alettiin käyttää ylikriittisiä olosuhteita. Ylikriittiset olosuhteet tarkoittavat, että liuottimesta on saatu lämpötilaa ja painetta nostamalla ylikriittinen fluidi, jolla on sekä kaasun että liuoksen ominaisuuksia [15]. Uusi menetelmä oli huomattavasti energiatehokkaampi ja siten mahdollisti menetelmän käytön laajemmin. [14, s. 71 - 74.]

Kuvassa 6 on esitetty esimerkki modernista asfalteeninpoistojärjestelmästä. Asfalteeni erotetaan öljystä asfalteenin erottimessa (kaaviokuvassa Asphaltene Separator), jossa liuottimeen liukeneva osuus öljystä kerätään liuottimen mukana ja raskasta asfalteenijaetta poistetaan erottimen pohjalta. Prosessissa asfalteenin erottimen lämpötilalla säädellään, kuinka suuri osuus systeemiin syötetystä öljystä saadaan ulos deasfaltoituna öljynä (DAO, deasphalted oil). Muut liukoisuuteen vaikuttavat tekijät kuten liuottimen koostumus, liuotin-öljy-suhde sekä käyttöpaine pidetään suhteellisen vakioina. Lämpötilaa nostamalla DAO:n saanto pienenee mutta samalla se paranee laadultaan. [14, s. 71 - 74.]



Kuva 6. Esimerkki modernista asfalteeninpoistosisysteemistä jalostamon mittakaavassa [16].

Liuottimen avulla saadaan asfalteenien mukana poistettua myös muita ei-toivottuja aineita öljystä, kuten rikki- ja typpiyhdisteitä sekä metalleja. Kuvassa 7 nähdään esimerkki siitä, miten saantoa muuttamalla voidaan vaikuttaa DAO:n laatuun. [1, s. 247 - 249.]



Kuva 7. Deasfaltoidun öljyn saannon vaikutus ei-toivottujen aineiden pitoisuuksiin [16]. CCR (Conradson Carbon Residue) on öljyn likaavuutta kuvaava ominaisuus.

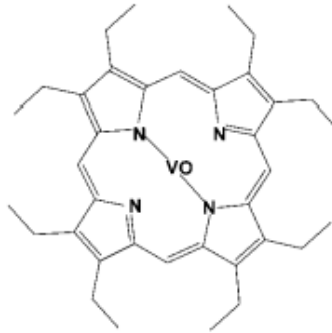
### 3.4 Asfalteenit ja metallit

Yleisimmät ja haitallisimmat metallit öljyssä ovat nikkeli ja vanadiini. Metallipitoisuudet raskaassa öljyssä vaihtelevat öljyn alkuperästä riippuen nikkelillä hyvin vähäisestä 200 ppm:n asti ja vanadiinilla 0,1 - 1000 ppm. Metallit aiheuttavat öljynjalostuksessa katalyyttien deaktivoitumista ja lopputuotteessa, poltettaessa, haitallisen tuhkan muodostumista. [1, s. 247 - 249.]

Raakaöljyssä metallit esiintyvät joko vesiliukoisina suoloina tai öljyliukoisina organometalliyhdisteinä. Vesiliukoiset suolat koostuvat esimerkiksi natriumin, kaliumin, magnesiumin ja kalsiumin klorideista ja sulfaateista. Valtaosa suoloista poistuu öljystä, kun siitä poistetaan vesi ja muut epäpuhtaudet ennen tislautusta. Öljyliukoiset metalliyhdisteet ovat yleisimmin komplekseja tai metallisia saippuoita. Metalleista mm. sinkki, titaani, kalsium ja magnesium esiintyvät metallisissa saippuoissa. Metallit voivat olla öljyssä myös kolloidisena suspensiona. [4, s. 75 - 76.]

Etenkin nikkeli, vanadiini, kupari ja jossain määrin rauta esiintyvät osana kompleksista porfyriinirakennetta. Öljyä tislattaessa nämä metallikompleksit kertyvät asfalteenien tavoin tislusjäännökseen. Porfyriinikompleksit eivät juuri liukene alkaaneihin, joten valtaosa tislusjäännöksen nikkelistä ja vanadiinista voidaan poistaa asfalteenien mu-

kana alkaaniliuottimen avulla. Kuvassa 8 on esitetty esimerkki porfyriini-vanadiinikompleksista raakaöljyssä. [4, s. 75 - 76.]



Kuva 8. Porfyriini-vanadiinioksidikompleksi [17].



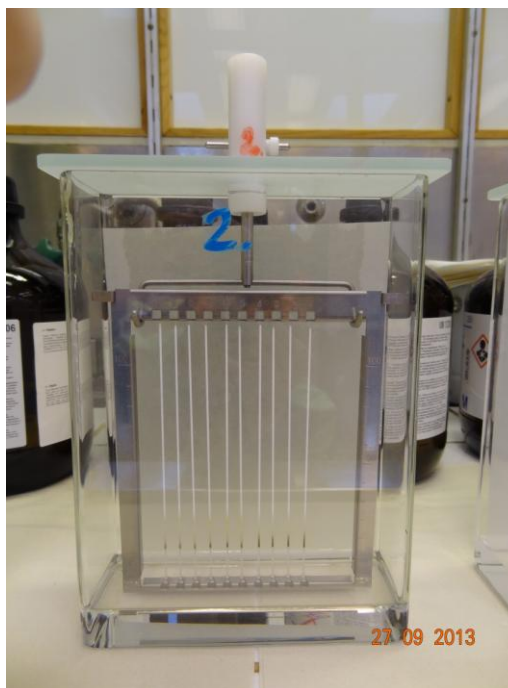
## 4 Asfalteenien poistamisen vaikutuksen analysointi

Asfalteenien poistamisen vaikutusta voidaan tarkastella analysoimalla erotettuja asfalteeni- ja malteenijakeita (ks. s. 1).

### 4.1 SARA-analyysi

SARA-analyysi latroscan-laitteella on kromatografinen komponenttianalyysi. Sen nimi on akronyymi jakeista, jotka analyysissä saadaan erotettua. Analyysissä näyte erotetaan tyydyttyneisiin (saturated), aromaatteihin (aromatics), hartseihin (resins) ja asfalteeneihin (asphaltenes). Jakeiden analysoinnilla voidaan tarkastella, kuinka suuri osa asfalteeneista on saatu poistettua erotuksessa ja onko asfalteenien mukana poistunut muita komponentteja. [18.]

SARA-analyysissä näytteen esikäsittelyksi riittää sen liuottaminen helposti haihtuvaan liuottimeen, kuten kloroformiin. Näyte sitten aplikoidaan toiminnaltaan TLC-levyn kaltaiselle Chromarod-sauvalle. Chromarod sauva on latroscan-laitetta varten valmistettu kvartsinen sauva, johon on sintrattu epäorgaaninen sidosaine sekä absorbentti, joka toimii erotuksessa stationäärifaasina. Sauvoja käytetään ja säilytetään kymmenen sauvan sauvatelineessä. Sauvat eluoidaan kuvassa 9 näkyvissä eluointitankeissa. Erotuksessa käytetään useampaa eluenttia, jotta komponentit erottuvat toisistaan riittävän nopeasti. [18.]



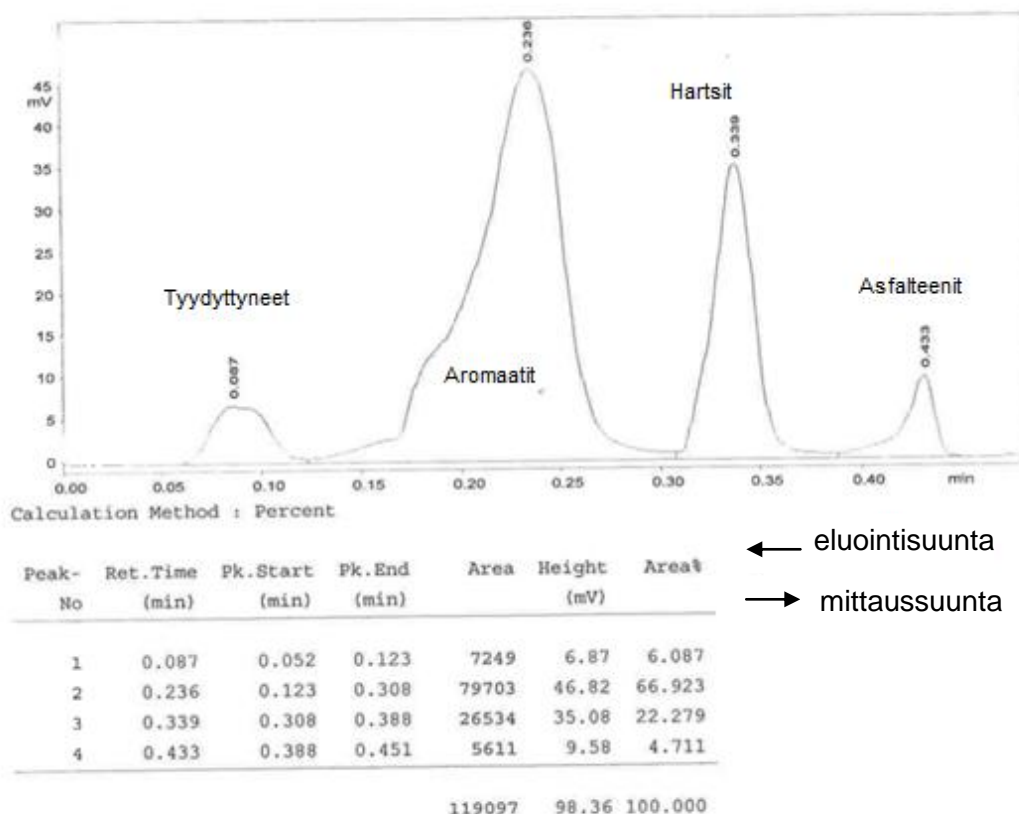
Kuva 9. Chromarod-sauvat eluoitumassa eluointitankissa.

Kun sauvat ovat läpikäyneet eluoinnin, ne analysoidaan latroscan-laitteella. Laitteessa sauvat ajetaan yksitellen vetyliekin läpi ja näyte analysoidaan liekki-ionisaatiodetektorilla (FID). Liekki-ionisaatiodetektor mittaa näytteen palaessa syntyviä varauksellisia ioneja ja elektroneja, jotka ohjataan sähkökentän avulla detektorille. Detektor on herkkä ja lineaarinen laajalla alueella. Uudemmissa latroscan-laitteissa on liekki-ionisaatiodetektorin lisäksi liekkifotometrinen detektor (FPD). Liekkifotometrisella detektorilla mitataan liekin emittoiman valon intensiteettiä valituilla aallonpituuksilla, ja sitä voidaan käyttää heteroatomien, kuten rikin ja fosforin mittaamiseen. Toisin kuin FID:llä, liekkifotometrisella detektorilla lineaarinen alue on, etenkin rikkiä mitattaessa, suhteellisen pieni. Detektorit voivat olla käytössä samaan aikaan [18; 19, s.193 - 195]. Kuvassa 10 nähdään työssä käytetty latroscan-laite, (latroscan MK-6s), jossa on käytössä pelkästään FID.



Kuva 10. Iatroscan-laite MK-6s. Oikealla on laite kansi avattuna ja sauvateline asetettuna laitteeseen.

Kuvassa 11 on esimerkki Iatroscan-laitteen antamasta kromatogrammista. Huomioitavaa on, että laite mittaa sauvat ylhäältä alaspäin niin, että oikeanpuolisin piikki spektrissä on lähinnä applikointikohtaa. Piikit ovat vasemmalta oikealle: tyydyttyneet, aromaatit, hartsit ja asfalteenit.



Kuva 11. Esimerkki Iatroscan-laitteella saatavasta kromatogrammista. Kuvaan on lisätty eluointisuunta ja piikkien nimet. Kuvan spektri on 1:40 oktaanierotuksen malteenijakeesta.

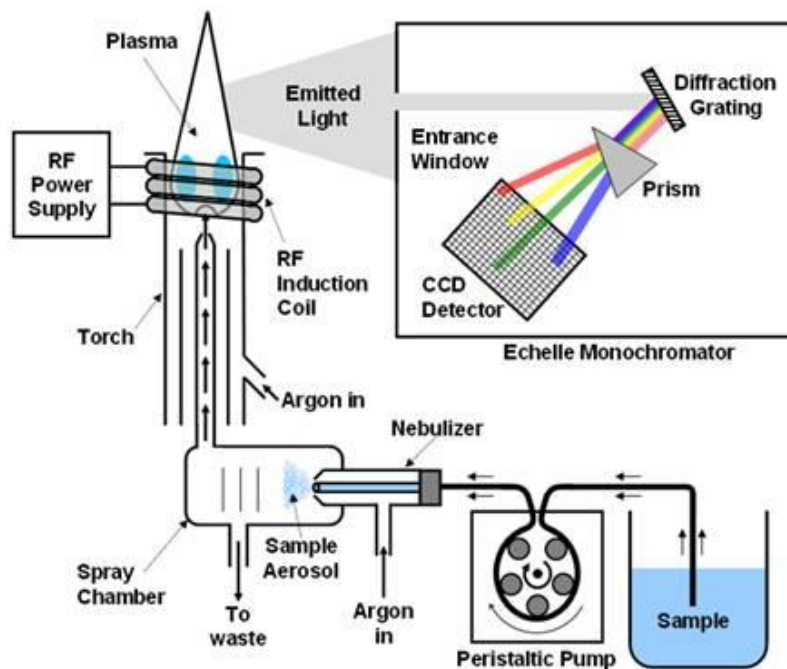
#### 4.2 Induktiivisesti kytketty plasma, ICP

ICP (Inductively Coupled Plasma) on plasmaemissioon perustuva tekniikka, jossa näyte atomisoidaan ja osittain ionisoidaan plasmasoihdun avulla. Tekniikalla voidaan määrittää eri alkuaineiden pitoisuuksia näytteestä.

Mittausta varten liuosmuotoon saatettu näyte johdetaan sumuttimen ja sumutuskammion kautta plasmasoihtuun. Sumuttimessa näyte muutetaan aerosoliksi ja johdetaan pienen (< 1 l/min) kantokaasuvirtauksen avulla sumutinkammioon. Sumutuskammion tehtävä on päästää vain hienojakoisin sumu plasmasoihtuun ja tasata näytteen syöttöä. Vain pieni osa näytteestä päätyy sumutuskammion soihduun. [19, s. 84 - 86.]

Plasmasoihtu koostuu kolmesta sisäkkäisestä kvartsiputkesta, joista sisimmäisessä kulkee näyte aerosolina. Kahdessa muussa kulkee argonkaasua. Uloimman putken argonin tarkoitus on toimia jäähdyttimenä. Soihdun pään ulkopuolella on induktiokäämi,

jonka synnyttämä magneettikenttä ylläpitää plasmaa. Plasman lämpötila on noin 6 000 - 10 000 K ja näyte on plasmassa vain noin 2 ms:n ajan. Plasmassa näyte atomisoituu ja jossain määrin ionisoituu. Näytteen atomit ja ionit virittyvät soihdun korkeassa lämpötilassa. Virityksen purkautuessa ne emittoivat valoa alkuaineelle spesifisillä aallonpituuksilla. Optisessa ICP:ssä emittoitu valo erotetaan monokromaattorilla ja siitä muodostetaan viivaspektri. Alkuaineen pitoisuus lasketaan vertaamalla jotakin muodostuneen spektrin piikin intensiteettiä tunnetun pitoisuuden antamaan intensiteettiin [19, s. 83 - 85]. Näytteen analysointi optisella ICP:llä on esitetty kokonaisuudessaan kuvassa 12.



Kuva 12. Kaaviokuva optisesta ICP:stä [20].

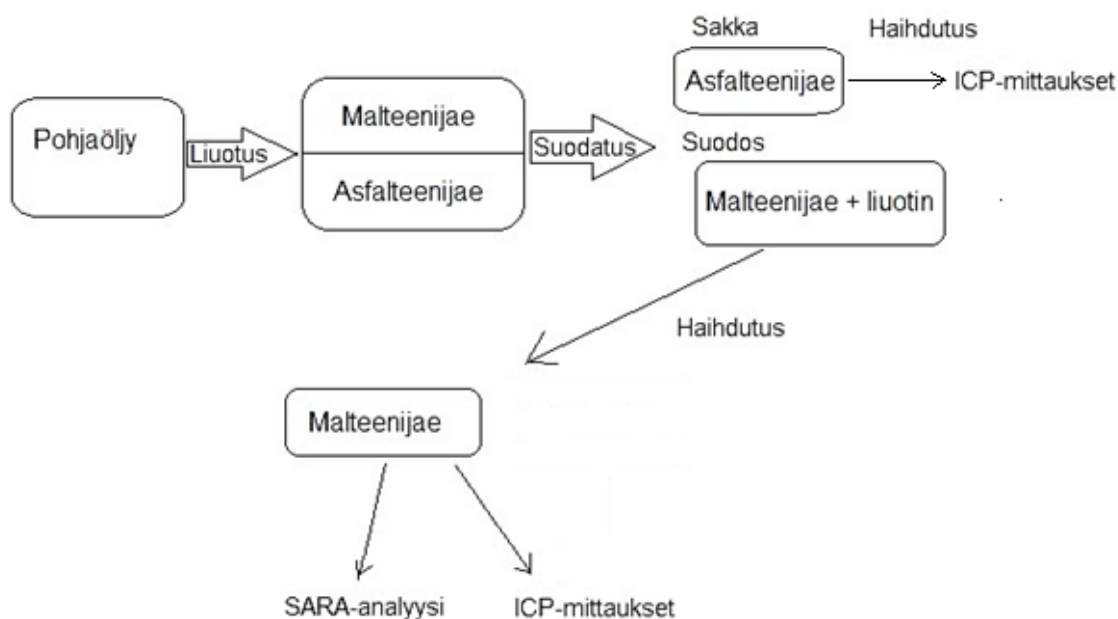
Menetelmän eduiksi voidaan lukea, että se on laajalla alueella lineaarinen, mikä vähentää tarvetta tehdä laimennoksia näytteistä. Menetelmällä voidaan myös mitata useita alkuaineita samanaikaisesti. Lisäksi plamakaasu argon on inertti, eikä aiheuta häiriöitä mittauksissa. [19, s. 89.]

## 5 Asfalteeni- ja malteenijakeiden eristäminen

Tässä työssä öljystä oli tarkoitus erottaa asfalteenijae pohjaöljystä ja tutkia erottamisen vaikutusta jäljelle jäävään jakeeseen eli malteenijakeeseen. Tavoitteena oli tutkia eri liuottimien ja liuotinsuhteiden vaikutusta malteenijakeeseen. Asfalteenista ei erikseen erotettu tolueeniin liukenematonta osaa, koska päähuomio kokeessa oli malteenijakeissa. Näytteenä tässä työssä käytettiin raakaöljyn tyhjiötislauksen pohjaöljyä.

### 5.1 Menetelmän kuvaus

Asfalteeni- ja malteenifraktioiden erottamiseksi pohjaöljy liuotettiin alkaaniin ja suodatettiin. Malteenijae kerättiin liuottimen mukana ja liukenematon asfalteenijae kerättiin suodatinpaperille. Kuvassa 13 on yksinkertaistettu kaavio menetelmästä. Seuraavaksi esitetään menetelmä kokonaisuudessaan.



Kuva 13. Yksinkertaistettu kaavio fraktioiden erottamisesta.

Aluksi näyte sulatettiin juoksevaksi 120 °C:n lämpökaapissa ja sekoitettiin. Noin 10 g näytettä punnittiin dekanterilasiin. Dekanterilasiin lisättiin valittu määrä käytettävää liuotinta ja näyte liuotettiin sekoittamalla magneetin avulla 90 min. Liuottimen haihtumista pienennettiin peittämällä dekanterilasin suu foliolla. Sekoituksen jälkeen näyte suojattiin valolta foliolla ja annettiin asettua huoneenlämmössä n. 22 - 23 h.

Seuraavana päivänä näytettä sekoitettiin vähän, jotta astian pohjaan jäisi mahdollisimman vähän näytettä. Näyte suodatettiin Milliporen Membrane filter 5,0 µm:n suodattimelle Milliporen imusuodattimella. Suodatinta pestiin enintään 200 ml:lla kuumaa, samaa liuotinta, johon öljy oli liuotettu (heksaani 50 °C, heptaani ja oktaani 85 °C). Suodatus kesti pesuineen 1,5 h - 3 h. Suodatuksen kestoon näytti merkittävimmin vaikuttavan se, kuinka paljon liuosta sekoitettiin juuri ennen suodatusta sekä suodatettavan liuoksen määrä.

Asfalteenisakka ja suodatin kuivattiin hiljaisessa typpivirtauksessa vähintään yön yli. Kuivausta jatkettiin, kunnes asfalteenisakan ja suodattimen paino ei tunnin aikana enää muuttunut. Malteenijakeesta haihdutettiin liuotin rotavaporilla. Kolvia punnittiin noin 30 min välein ja haihdutusta jatkettiin kunnes punnitustulokset erosivat edellisestä enintään 50 mg. Malteenijae valutettiin näytepulloon 85 °C lämpökaapissa tunnin aikana. Asfalteeni- ja malteenijakeita säilytettiin lasisissa näytepulloissa typen alla jääkaapissa.

## 5.2 Erotukseen käytetyt liuottimet ja liuotinmäärät

Liuottimen vaikutusta asfalteenien poistamisessa tutkittiin suorittamalla 7 erotusta. Tehdyt erotukset on eritetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Tutkimusta varten tehdyt asfalteeni- ja malteenifraktioiden erotukset.

Liuotin	Öljy-liuotin suhde		
	1:30	1:40	1:50
Oktaani (C8)		x	
Heptaani (C7)	x	x	x
Heksaani (C6)	x	x	x

## 5.3 Käytetyt analyysilaitteet ja reagenssit sekä suodatin

Jakeiden erotuksessa käytettiin suodattimena Milliporen Mitex Membrane, PTFE, hydrophobic, 5.0 µm, 47 mm:n suodatinta (CAT No. LSWP04700).

Jakeiden ominaisuuksien analysointiin käytettiin SARA-analyysissä NTS instrumentsin Iatroscan MK-6s:ää sekä metallipitoisuuksien määrittämiseksi Perkin Elmerin optista ICP:tä, Optima 7300 DV:tä. Käytetyt reagenssit koottiin taulukkoon 2.

Taulukko 2. Erotuksissa ja analyyseissä käytetyt reagenssit. Reagenssit on järjestetty käyttötarkoituksen mukaan.

Reagenssi	Valmistaja	Puhtaus (%)	Käyttötarkoitus
Heksaani	VWR	> 97	Liutotin, asfalteenin erotus
Heptaani	J.T.Baker	99	Liutotin, asfalteenin erotus
Oktaani	Sigma Aldrich	98	Liutotin, asfalteenin erotus
Kloroformi	Merck	≥ 99,8	Liutotin, SARA-analyysi
Dikloorimetaani	Merck	≥ 99,8	Eluentti, SARA-analyysi
Heptaani	Merck	≥ 99	Eluentti, SARA-analyysi
Metanoli	Merck	≥ 99,9	Eluentti, SARA-analyysi
Tolueeni	Merck	≥ 99,9	Eluentti, SARA-analyysi
ICP-multi-element standard solution IV 1000 mg/l	AccuTrace		Standardi, ICP
Molybdenum Standard for ICP, 1000 mg/l	Fluka	1001±2 mg/l	Standardi, ICP
Reference Standard ICP Vanadium 1000 mg/l	AccuTrace		Standardi, ICP
Vanadium Standard for AAS, 1000 mg/l	Fluka	1000±4 mg/l	Laaduntarkkailu, ICP
Molybdenum Standard for AAS, 1000 mg/l	Fluka	1000±4 mg/l	Laaduntarkkailu, ICP
ICP Multi-element Standard solution VIII, 100 mg/l	AccuTrace		Laaduntarkkailu, ICP
Suprapur suolahappo	Merck	30 %	Liusten valmistus, ICP



## 6 Asfalteeni- ja malteenijakeiden analysointi

Asfalteeni- ja malteenijakeiden metallipitoisuudet mitattiin ICP-laitteella. Lisäksi malteenijakeiden koostumusta tutkittiin SARA-analyysillä. Metallien osalta kiinnostavinta oli asfalteenijakeiden poistamisen vaikutus malteenijakeiden vanadiini-, nikkeli- sekä natriumpitoisuuksiin. Vanadiini, nikkeli sekä jossain määrin rauta ovat katalyyttien kannalta haitallisimmat metallit [1, s. 250]. Natrium taas muodostaa palaessaan korroosiota aiheuttavia, matalissa lämpötiloissa sulavia oksideja [21].

### 6.1 Komponenttialalyysi SARA-menetelmällä

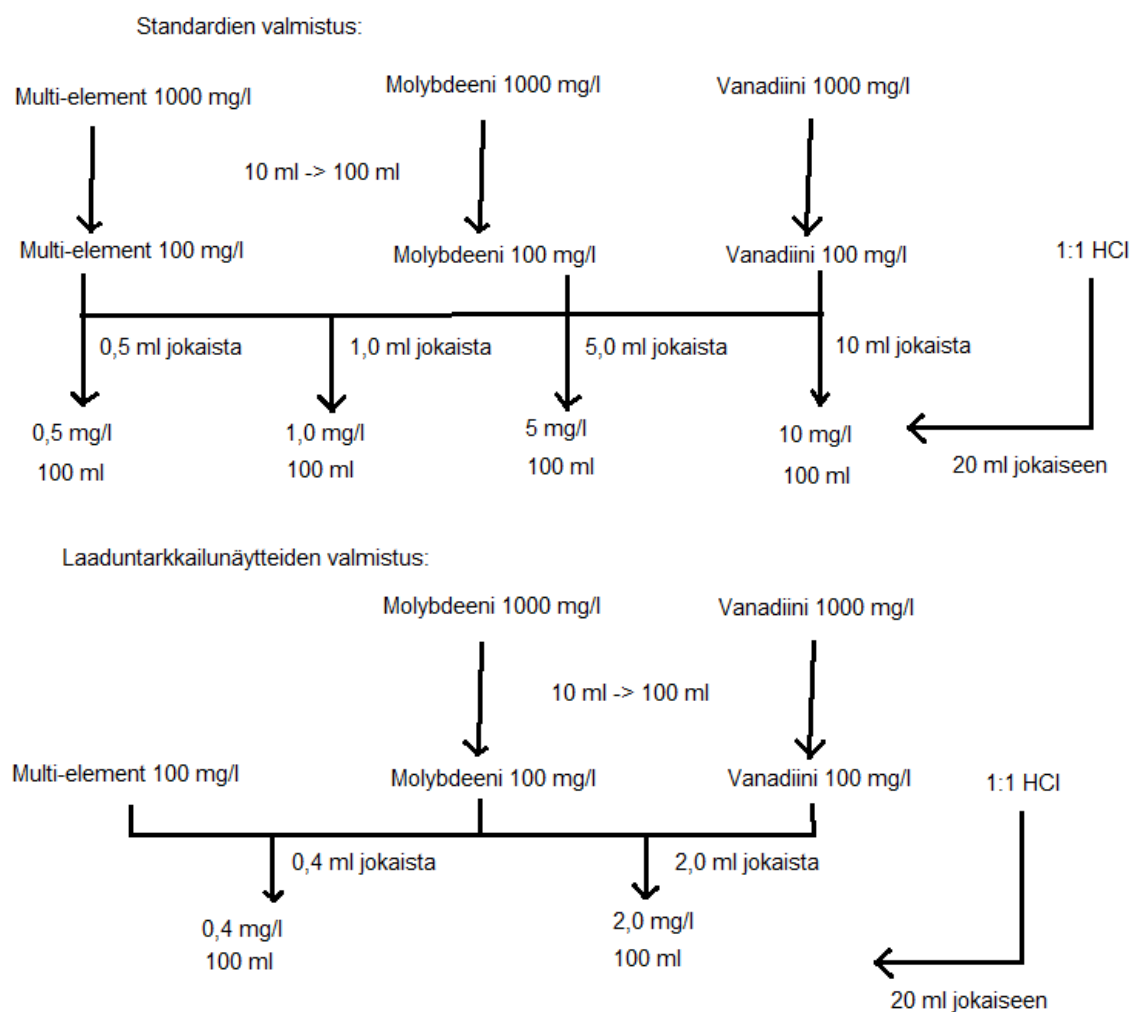
Analyysiä varten malteeninäytettä punnittiin 220 mg - 230 mg 10 ml:n mittapulloon ja liuotettiin kloroformiin ultraäänihaukeen avulla. 1 µl näytettä applikoitiin Chromarod-sauvalle. Jokainen näyte mitattiin neljällä sauvalla. Sauvat eluoiitiin kolmella eri eluentilla eluentitankeissa (ks. kuva 9). Eluentit ja eluointiajat olivat seuraavat: n-heptaani 34 min, tolueni + n-heptaani 13 min ja dikloorimetaani + metanoli 3,5 min. Eluoinnin tarkempi kuvaus on Neste Oilin menetelmässä 228 [22]. Ennen jokaista eluointia sauvoja pidettiin eksikaattorissa 10 min, minkä jälkeen ne asetettiin eluointitankkiin 5 min:ksi höyrynpaineen tasaantumiseksi. Kahden ensimmäisen eluoinnin jälkeen sauvat kuivatettiin typpivirtauksessa 3 min:n ajan ja kolmannen jälkeen 3,5 min:n ajan. Sauvat analysoitiin latroscan-laitteella liekki-ionisaatiodetektorilla käyttämällä taulukossa 3 olevia asetuksia. Komponenttien suhteelliset osuudet määritettiin piikkien suhteellisista pinta-aloista.

Taulukko 3. latroscan-laitteen ajoasetukset.

<b>Paine</b>	2 bar
<b>Vetyvirtaus</b>	160 ml/min
<b>Ilmavirtaus</b>	2 l/min
<b>Mittausnopeus</b>	30 s/mittaus
<b>Slice Width</b>	50 ms
<b>Threshold</b>	1000 mV
<b>Noise</b>	50 µV/s
<b>Skim Ratio</b>	0

## 6.2 Optinen ICP

ICP-mittausta varten valmistettiin multimetallistandardit pitoisuuksille 0,5 mg/l, 1,0 mg/l, 5 mg/l ja 10 mg/l sekä nollanäyte, johon ei lisätty metalleja ollenkaan. Lisäksi valmistettiin vastaavanlaisista standardeista 0,4 mg/l ja 2 mg/l olevat laaduntarkkailunäytteet, joilla varmistettiin kalibrointisuoran toimivuus mittausten aikana. Kaikissa standardeissa oli 20 % 1:1 suprapur HCl:n ja tislatun veden seosta. Standardien ja laaduntarkkailunäytteiden valmistus on esitetty kuvassa 14.



Kuva 14. Standardien ja laaduntarkkailunäytteiden valmistaminen. Lopulliset liuokset ovat 3-%:sia HCl:n suhteen

Näytteiden esikäsittelyksi ICP-mittausta varten valittiin tuhkastaminen. Malteeninäytteet lämmitettiin juokseviksi ja niitä punnittiin tarkasti noin 3 g platina-astiaan. Asfalteeninäytteitä punnittiin tarkasti noin 1 g. Näytteet tuhkastettiin kuumentamalla platina-astiaa pohjasta nestekaasuliekillä, kunnes näytteet syttyivät. Niiden sammuttua kuumentamis-

ta jatkettiin. Kun näytteitä ei enää saatu syttymään, astiat siirrettiin 525 °C:seen uuniin. Malteeninäytteet olivat uunissa noin 3 h, asfalteeninäytteet yön yli. Jäljelle jäänyt tuhka liuotettiin lämpölevyllä 10 ml:aan 1:1 HCl:n ja tislattun veden seosta. Näyte siirrettiin 50 ml:n mittapulloon ja täytettiin merkkiin tislatulla vedellä. Lisäksi valmistettiin sokea näyte käyttämällä tyhjä platina-astia samojen vaiheiden läpi.

Asfalteeninäytteistä tehtiin vielä 1:10 laimennokset niiden suurten vanadiinipitoisuuksien vuoksi. Laimennokset valmistettiin pipetoimalla 2,5 ml näytettä ja 5 ml edellä mainittua suolahappo-vesiseosta 25 ml:n mittapulloon ja täyttämällä merkkiin tislatulla vedellä.

Näytteet analysoitiin kuvassa 15 näkyvällä ICP-laitteella. Käytetty ajo-ohjelma on liitteessä 1. Näytteiden välissä ajettiin kuviossa 9 kuvailtuja laaduntarkkailunäytteitä (0,4 mg/l ja 2 mg/l), joiden tuloksia tarkkailemalla varmistettiin kalibroitaisuoran toimivuus mittauksien aikana.



Kuva 15. Metallipitoisuuksien määrittämiseksi käytetty ICP-laite (Perkin Elmer Optima 7300 DV).

## 7 Tulokset

Liuottimen vaikutusta asfalteenien poistamisessa arvioitiin SARA- ja ICP-mittauksien sekä jakeiden punnitustuloksia tarkastelemalla.

### 7.1 Liuottimen vaikutus saantoihin

Erotuksen jälkeen kerätyt jakeet (ks. kuva 13) punnittiin ja tuloksista laskettiin jakeiden saannot, jotka koottiin taulukkoon 4. Punnitustulokset ovat liitteessä 2.

Taulukko 4. Erotuksen jälkeen punnitustulosten avulla lasketut jakeiden saannot. Liuottimista oktaani on lyhennettynä taulukossa C8.

Liuotin	C8	Heptaani (C7)			Heksaani (C6)		
Öljy/liuotin-suhde	1:40	1:30	1:40	1:50	1:30	1:40	1:50
Malteenisaanto (%)	89,0	90,8	88,5	89,3	88,5	88,9	89,2
Asfalteenisaanto (%)	9,0	8,6	9,8	9,4	10,7	10,4	10,4
Kokonaissaanto (%)	98,1	99,4	98,3	98,7	99,2	99,3	99,6

Tuloksista nähdään, että malteenisaanto ei muutu merkittävästi eri liuotinsuhteilla, kun liikutaan välillä 1:30 - 1:50. Kun verrataan malteenisaantoja eri liuottimilla 1:40 suhteessa, havaitaan, ettei liuottimen vaihtaminenkaan juuri muuta saantoa tässä kokeessa. Esimerkiksi malteenisaannot liuotinsuhteilla 1:40 heksaanilla ja oktaanilla ovat käytännössä samat.

Liuottimen vaikutus asfalteenisaantoon sen sijaan on havaittavissa. Kuten oletettiin, pidempiketjuinen alkaani näyttäisi liuottavan enemmän asfalteenia, jolloin asfalteenijakeen osuus jakeista jää pienemmäksi. Asfalteenijakeet erosivat myös silmämääräisesti. Oktaanilla ja heptaanilla erotetut asfalteenijakeet olivat väriltään mustia, kun taas heksaanilla erotetut selvästi tummanruskeita.

## 7.2 Liuottimen vaikutus malteenijakeen koostumukseen

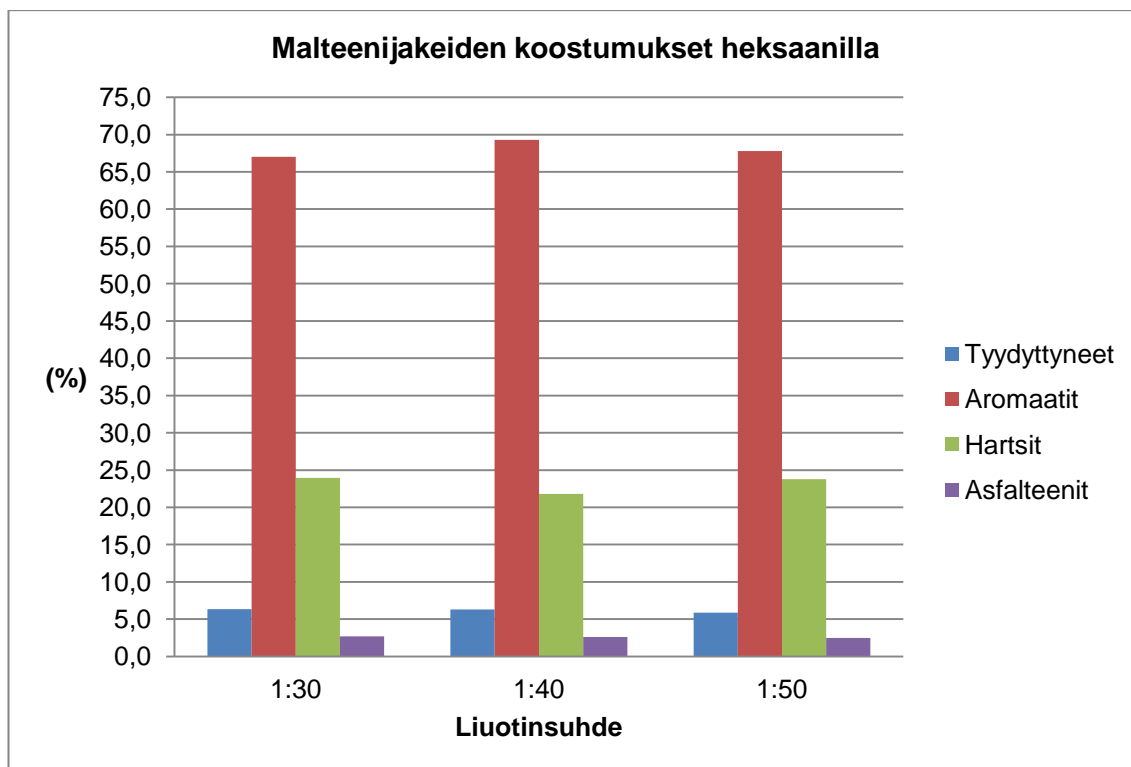
Liuottimen vaikutusta malteenijakeiden koostumukseen arvioitiin SARA-analyysillä. Tulokset koottiin taulukkoon 5. Tulokset ovat kokonaisuudessaan liitteessä 3.

Taulukko 5. SARA-analyysin tulokset. Jokainen malteenijae mitattiin neljällä sauvalla. Imoitettujen arvojen arvot ovat mittausten keskiarvoja. R/A on hartsit jaettuna asfalteeneilla.

Liuotin	Oktaani	Heptaani			Heksaani			Lähtötilanne
Öljy-liuotinsuhde	1:40	1:30	1:40	1:50	1:30	1:40	1:50	-
Tyydyttyneet (%)	5,7	6,1	6,1	6,1	6,4	6,3	5,9	5,6
Aromaatit (%)	66,9	65,9	67,9	68,5	67,0	69,3	67,8	63,0
Hartsit (%)	22,6	24,0	23,1	22,3	24,0	21,8	23,8	21,4
Asfalteenit (%)	4,9	4,0	2,8	3,2	2,7	2,6	2,5	10,0
R/A	4,7	6,1	8,3	7,0	8,9	8,4	9,5	2,1

Tuloksista nähdään, että malteenijakeen asfalteenipitoisuus saadaan erotuksesta riippuen pudotettua parhaimmillaan neljäsosaan ja heikoimmillaan puoleen alkuperäisen öljyn asfalteenipitoisuudesta. Keskimäärin heksaanilla erotetuissa malteenijakeissa oli jäljellä vähiten asfalteeneja. Lisäksi R/A (hartsit jaettuna asfalteeneilla) on myös keskimääräisesti suurin heksaanilla tuotetuissa malteenijakeissa. R/A on öljyn asfalteenien stabiilisuutta kuvaava suure, mitä suurempi R/A, sitä epätodennäköisemmin asfalteenit saostuvat öljystä esimerkiksi öljynjalostusprosesseissa. [23.]

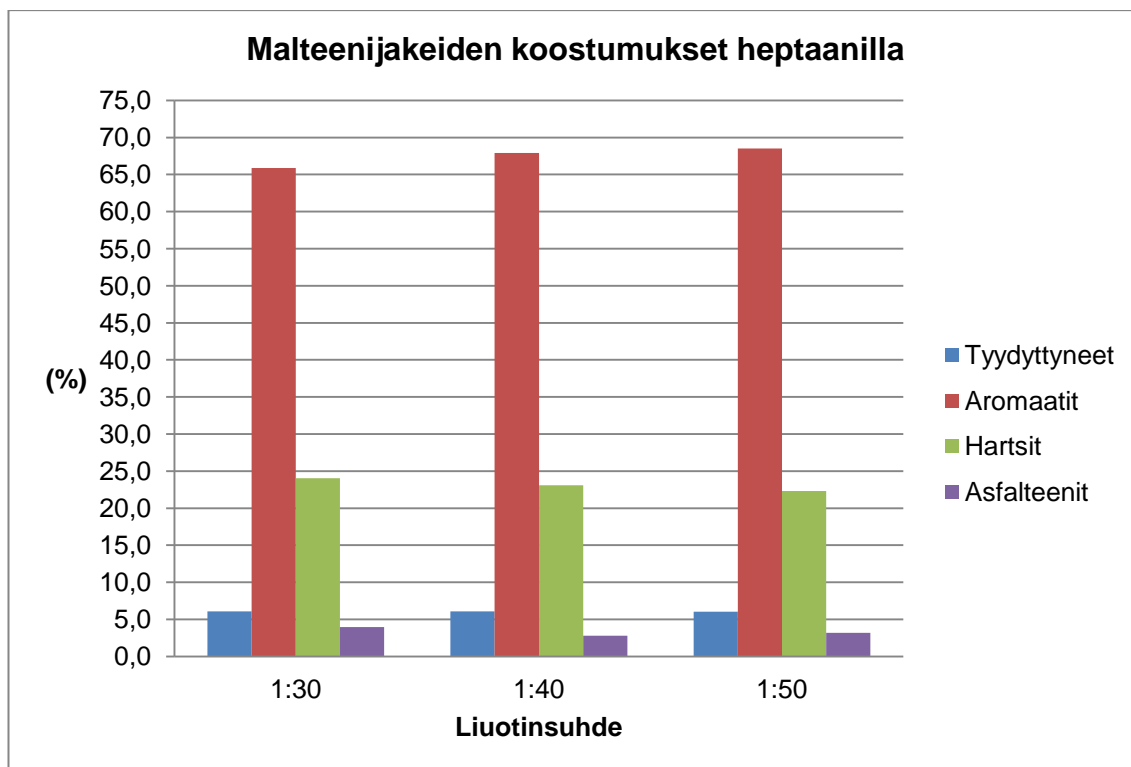
Kuvassa 16 on tarkasteltu liuotinsuhteen vaikutusta malteenijakeeseen heksaania käytettäessä.



Kuva 16. SARA-analyysistä johdettu kuvio malteenijakeiden koostumuksista heksaanierotuksen jälkeen eri öljy-liuotinsuhteilla.

Kuvassa nähdään, että malteenijakeen koostumus on analyysin perusteella hyvin samanlaista eri öljy-liuotinsuhteilla. Suhteella 1:40 saadaan suurin aromaattien ja pienin hartsien pitoisuus.

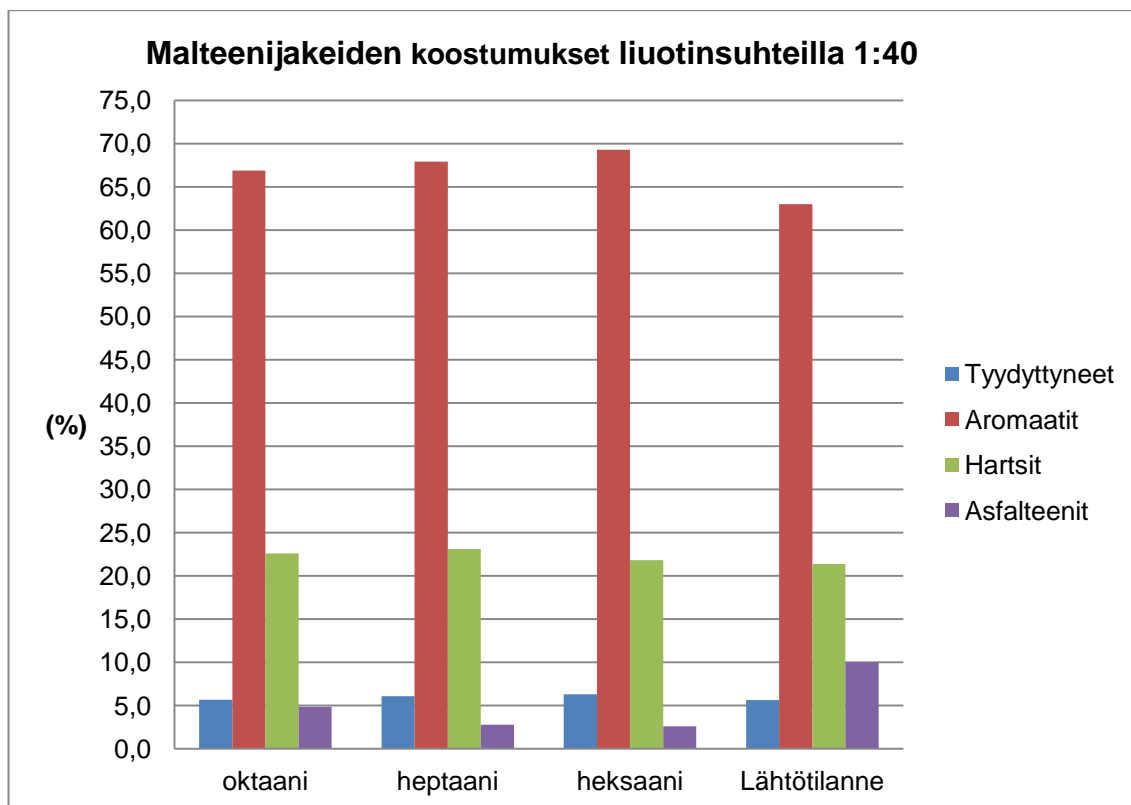
Kuvassa 17 nähdään liuotinsuhteen vaikutus heptaanierotuksella tuotettuihin malteenijakeisiin.



Kuva 17. SARA-analyysistä johdettu kuvio malteenijakeiden koostumuksista heptaanierotuksen jälkeen eri öljy-liuotinsuhteilla.

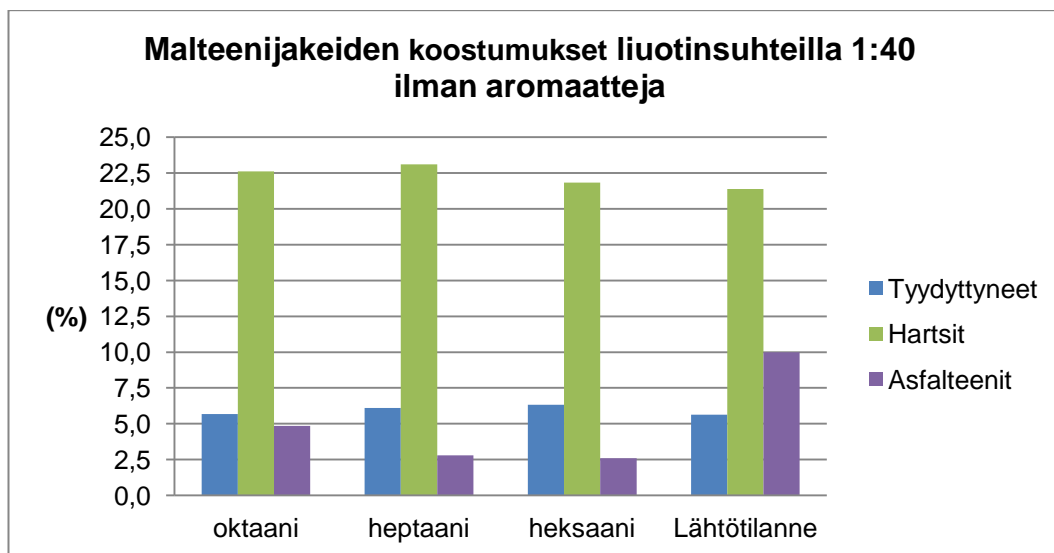
Heptaanilla erotettujen malteenijakeiden koostumuksista näyttäisi löytyvän säännönmukaisuutta. Malteenijakeeseen päätyi suhteessa enemmän aromaatteja ja vähemmän hartseja, kun liuottimen osuutta kasvatettiin. 1:30 erotuksessa nähdään muita erotuksia suurempi asfalteenipitoisuus. Tämä oli odotettavissa, koska asfalteenijakeen osuus oli erotuksen jälkeen selvästi pienempi (8,6 m-%), kuin 1:40 (9,8 m-%) ja 1:50 (9,4 m-%) erotuksissa (ks. taulukko 4).

Liuotinsuhteen lisäksi tutkittiin valitun liuottimen vaikutusta malteenijakeen koostumukseen. Kuvissa 18 ja 19 nähdään SARA-analyysin tulokset eri liuottimilla 1:40 öljy-liuotinsuhteilla.



Kuva 18. Malteenijakeen koostumus oktaanilla, heptaanilla ja heksaanilla sekä lähtöaineen koostumus.

Kuvassa 19 nähdään tarkemmin pienempien komponenttien osuudet



Kuva 19. Malteenijakeen koostumus oktaanilla, heptaanilla ja heksaanilla sekä lähtöaineen koostumus. Kuvasta on poistettu aromaatit, muiden komponenttien osuuksien vertailun helpottamiseksi.

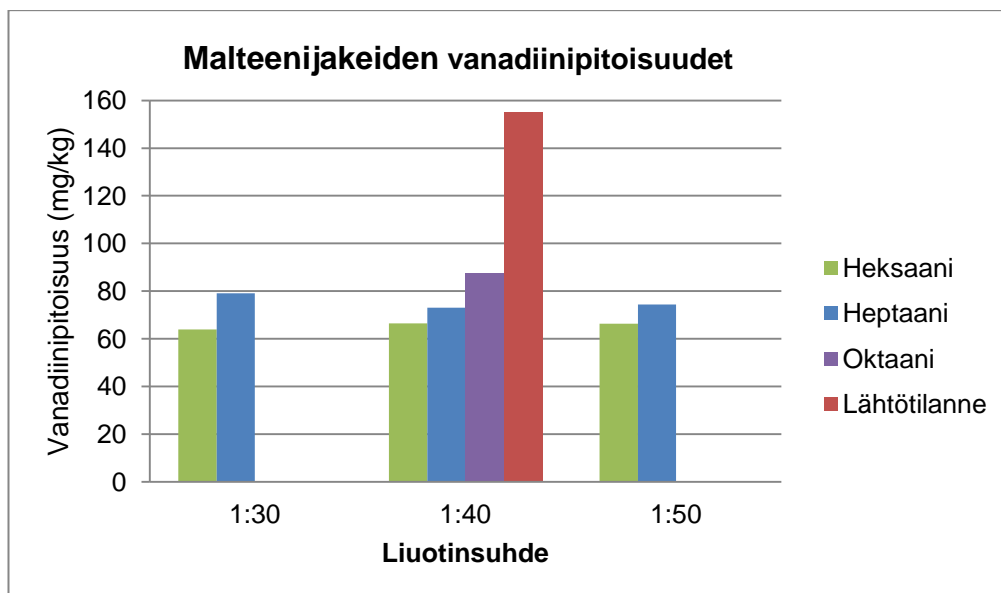


Kuvasta nähdään ensimmäisenä, että heptaanilla ja heksaanilla saadaan poistettua selvästi enemmän asfalteeneja öljystä kuin oktaanilla. Oktaanierotuksen jälkeen malteenin asfalteenipitoisuus oli vielä lähes puolet alkuperäisen öljyn asfalteenipitoisuudesta, kun heptaanilla ja heksaanilla päästiin lähelle neljäsosaa.

### 7.3 Liuottimen vaikutus malteenijakeen metallipitoisuuteen

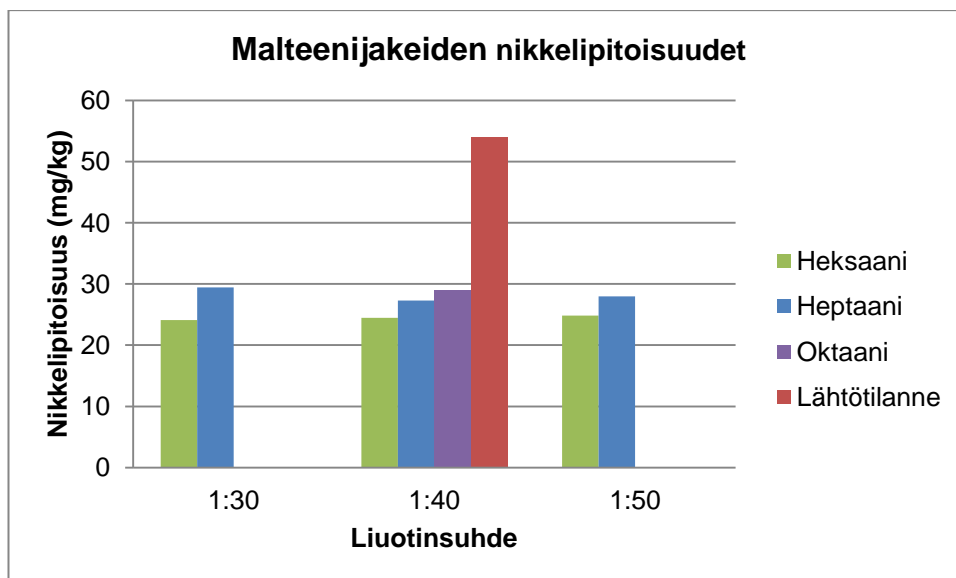
Malteeninäytteistä analysoitiin yhteensä 16 metallia. Suurimmat pitoisuudet saatiin vanadiumille, nikkelille ja natriumille. Jakeiden metallipitoisuudet ovat liitteessä 4. Kalibrointisuoran pienin pitoisuus 0,5 mg/l vastasi malteeninäytteissä noin pitoisuutta 7,5 mg/kg, riippuen siitä kuinka paljon näytettä punnittiin.

Malteenijakeiden vanadiinipitoisuudet on eritetty kuvassa 20.



Kuva 20. Malteenijakeiden vanadiinipitoisuudet. Lähtöaineen pitoisuus on vertailun helpottamiseksi asetettu samaan kohtaan suhteella 1:40 erotettujen jakeiden kanssa.

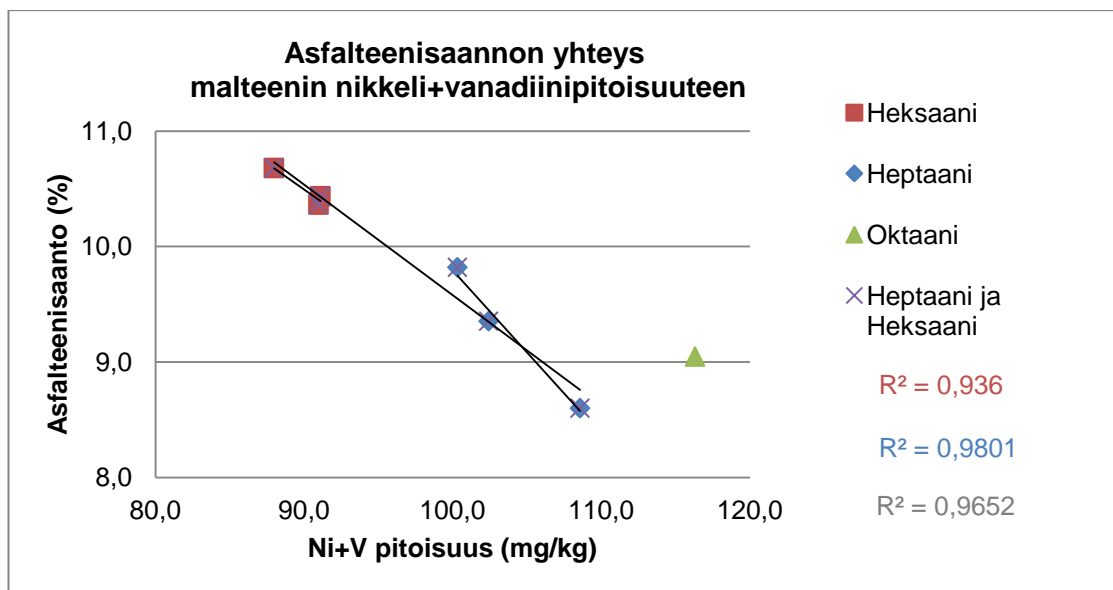
Kuvasta nähdään, että kaikilla kokeen liuotinsuhteilla lyhytkestuisin heksaani liuotti vähiten öljyn vanadiinia malteenijakeeseen. Hiiliketjun pidetessä suurempi osa vanadiinia sisältävistä yhdisteistä päätyi liuotuksessa malteenijakeeseen. Öljy-liuotinsuhteilla ei näytä olevan selvästi havaittavaa trendiä.



Kuva 21. Malteenijakeiden nikkelpitoisuudet. Lähtöaineen pitoisuus on vertailun helpottamiseksi asetettu samaan kohtaan suhteella 1:40 erotettujen jakeiden kanssa.

Malteenijakeiden nikkelpitoisuudet noudattivat samaa kaavaa kuin vanadiinipitoisuudetkin. Lyhyempiketjuista liuotinta käyttämällä saadaan liuotettua vähemmän metalleja malteenijakeeseen (kuva 21). Molemmissa kuvaajissa havaitaan heptaanilla liuotinsuhteella 1:30 tuotetun malteenijakeen muita heptaanilla tuotettuja malteenijakeita suuremmat metallipitoisuudet. Jae on sama, jossa aikaisemmin havaittiin suurempi SARA-asfalteenipitoisuus ja erotuksessa pienempi asfalteenisaanto.

Asfalteenisaannon yhteys metallipitoisuuksiin oli odotettu varsinkin nikkelin ja vanadiinin osalta. Kuvasta 22 nähdään, että mitä enemmän asfalteenia öljystä saadaan poistettua, sitä vähemmän nikkeliä ja vanadiinia jää malteenijakeeseen. Lisäksi nähdään heptaani- ja heksaanierotuksien sopivan hyvin samalle suoralle.



Kuva 22. Asfalteenisaanto ja malteenin nikkeli- ja vanadiinipitoisuudet. Kuvassa on kolme suoraa: korrelaatiot heksaanille, heptaanille sekä näiden yhdistelmä.

#### 7.4 Liuottimen vaikutus asfalteenijakeen metallipitoisuuteen

Asfalteenijakeissa suurimmat pitoisuudet mitattiin vanadiinille, nikkelille, natriumille ja raudalle. Vanadiinipitoisuuksien määrittämiseksi näytteistä tehtiin laimennokset (ks. s. 21). Muiden metallien pitoisuudet (liite 4) olivat pieniä eikä niitä tutkittu tarkemmin. Kalibrointisuoran pienin pitoisuus 0,5 mg/l, vastasi asfalteenijakeissa noin pitoisuutta 30 mg/kg.

Asfalteenijakeiden metallipitoisuuksien avulla tutkittiin, johtuvatko malteenijakeen lähtööljyä pienemmät metallipitoisuudet metallien kertymisestä asfalteenijakeeseen, kuten oletettiin. Kokonaismetallipitoisuudet laskettiin malteeni- ja asfalteenijakeista käyttämällä kaavaa 1.

$$c = \frac{c_a \times m_a + c_m \times m_m}{m} \quad (1)$$

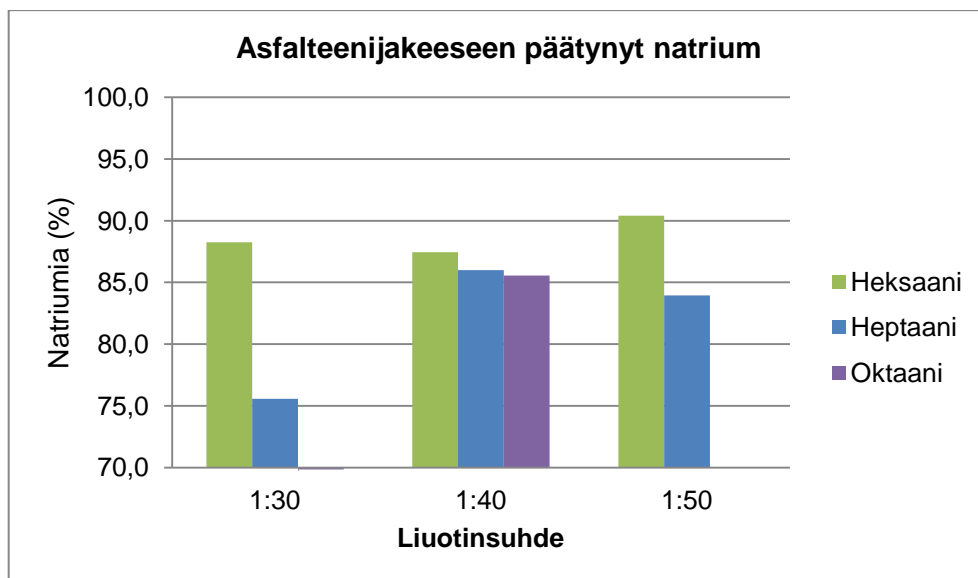
missä  $c_a$  on asfalteenijakeen metallipitoisuus,  $m_a$  asfalteenijakeen massa,  $c_m$  malteenijakeen metallipitoisuus,  $m_m$  malteenijakeen massa ja  $m$  on erotukseen punnitun lähtööljyn massa. Tuloksia verrattiin lähtööljystä mitattuihin pitoisuuksiin ja ne koottiin taulukkoon 6.

Taulukko 6. Taulukkoon on laskettu kokeessa käytetyn lähtö-öljyn metallipitoisuuksia laske-  
malla yhteen asfalteeni- ja malteenijakeiden metallipitoisuudet ja verrattu tuloksia  
öljystä mitattuihin pitoisuuksiin.

Jakeiden kokonaismetallipitoisuus (mg/kg)				
Liuotin	Öljy-liuotinsuhde	Na	Ni	V
Oktaani	1:40	17	50	147
Heptaani	1:30	18	52	147
	1:40	18	52	144
	1:50	17	52	147
Heksaani	1:30	16	51	142
	1:40	16	50	144
	1:50	16	49	145
		Lähtö-öljyn metallipitoisuus (mg/kg)		
		16	54	155

Taulukosta nähdään, että riippumatta liuottimesta ja eri liuotinsuhteista, metallien kokonaistase vastaa hyvin lähtö-öljyn metallipitoisuutta. Laskennalliset pitoisuudet ovat nikkelin ja vanadiinin osalta hieman pienempiä kuin lähtö-öljystä mitatut pitoisuudet. Tulokset ovat kuitenkin varsin samansuuruisia kun otetaan huomioon, että ne on koottu kolmesta eri mittauksesta. Myös natriumin osalta tulokset täsmäävät hyvin vaikka, malteenijakeiden natriumpitoisuudet on määritetty kalibrointisuoralla, jossa suoran pienin pitoisuus ylittää näytteen pitoisuuden.

Asfalteenijakeiden natriumpitoisuuksia käyttämällä laskettiin, kuinka suuri osuus natriumista päätyi asfalteenijakeisiin. Lähtö-öljyn natriumpitoisuudeksi oli mitattu 16 mg/kg. Tulokset koottiin kuvaan 23.



Kuva 23. Kuvasta nähdään kuinka monta prosenttia lähtö-öljyn natriumista päätyi erotuksessa asfalteenijakeeseen.

Kuvasta nähdään, että kuten nikkelin ja vanadiininkin kohdalla, lyhytketjuisempi hiilivety liuottaa vähemmän natriumia sisältäviä yhdisteitä. Varsinkin keskiarvoja eri liuottimilla tarkasteltaessa nähdään, että heksaani soveltuu natriumin poistamiseen parhaiten. Liuotinsuhteen vaikutusta natriumyhdisteiden liuottamiseen ei voida mielekkäästi arvioida kuvan perusteella.

Raudan osalta tuloksissa ilmeni ristiriitaisuuksia. Asfalteenien pitoisuuksien perusteella rautaa saatiin poistettua lähtö-öljystä enemmän kuin sitä alun perin oli. Toisaalta rautaa ei alun perinkään ollut öljyssä kuin 8,2 mg/kg. Pienissä pitoisuuksissa mittausvirheen ja kontaminaation vaikutus kasvaa. Näyttäisi kuitenkin, että valtaosa raudasta kertyy asfalteenijakeeseen.

## 8 Päätelmät

Työn tavoitteena oli tutkia, miten eri liuottimien ja liuotinsuhteiden käyttö asfalteenien poistamiseksi pohjaöljystä vaikuttaa jäljelle jäävään malteenijakeeseen. Työssä tutkittiin, kuinka paljon asfalteenia ja metalleja öljystä saatiin poistettua ja millainen vaikutus poistamisella oli öljyn rakenteeseen.

Eri öljy-liuotinsuhteella ei havaittu merkittäviä eroja malteenijakeiden koostumuksissa tai metallipitoisuuksissa välillä 1:30 - 1:50. Liuotinsuhteen vaikutusta saattoi tasata sakan peseminen kuumalla liottimella. Liuottimien välillä sen sijaan nähtiin selviä eroja asfalteenisaannoissa, malteenijakeiden asfalteenien stabiilisuuksissa sekä malteenijakeiden metallipitoisuuksissa. Heksaani soveltui parhaiten asfalteenien poistamiseen. Heksaania käyttämällä pohjaöljystä saatiin poistettua eniten asfalteenia ja siten päästiin myös suurimpiin R/A-arvoihin. Lisäksi havaittiin, että mitä enemmän asfalteenia pystyttiin poistamaan, sitä pienempiä olivat malteenijakeiden natrium-, nikkeli- ja vanaadiinipitoisuudet. Liuottimen hiiliketjun pidetessä asfalteenisaanto pieneni ja malteenijakeen metallipitoisuudet kasvoivat.

Liuotinsuhteen vaikutuksen tarkempaa tutkimusta varten voisi erotusta kokeilla myös pienemmillä liuotinmäärillä sekä harkita sakan pesua huoneenlämpöisellä liuottimella. Liuottimen vaikutusta on mahdollista tutkia työssä käytetyllä menetelmällä myös käyttämällä liuottimena pentaania tai nonaania. Pentaanilla haasteeksi muodostuu sen alhainen kiehumispiste, joka on huomioitava kokeen turvallisuuden varmistamiseksi. Nonaanilla liuottimen poistaminen malteenijakeesta haihduttamalla voi osoittautua haasteelliseksi. Kokeen tekeminen suuremmassa mittakaavassa mahdollistaisi malteenijakeiden riittämisen esimerkiksi viskositeettien tai tiheyksien vertailuun.

## Lähteet

- 1 Ancheyta, J. & Speight, J. G. 2007. Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua. USA: CRC Press.
- 2 Speight J.G. 1980. The Chemistry and Technology of Petroleum. USA: CRC Press.
- 3 Neste Oil. Öljynjalostusprosessi. 2013. Verkkodokumentti. <http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,62,6691,1402>. Luettu 10.10.2013.
- 4 Klein, G.C. 2005. Petroleomics: Applications in the Fingerprinting of the Acidic and Basic Crude Oil Components Detected by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, 2013. Verkkodokumentti. <http://etd.lib.fsu.edu/theses/available/etd-11072005-145321/>. Luettu 22.10.2013.
- 5 Neste Oil. Raakaöljyjen ominaisuuksia. 2013. Verkkodokumentti. <http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,62,6691,6699>. Luettu 10.10.2013.
- 6 Karvinen, E. 2013. Erikoisasiantuntija, Neste Oil, Porvoo. Suullinen tiedonanto. 5.8.2013.
- 7 Neste Oil. Öljynjalostusanimaatio. 2013. Verkkodokumentti. <http://www.nesteoil.fi/oljynjalostusanimaatio/>. Luettu 10.10.2013.
- 8 Keski-Pohjanmaan koulutusyhtymä. Öljynjalostus. 2013. Verkkodokumentti. <http://prosessiteknikka.kpedu.fi/doc-html/oljynjal.html>. Luettu 10.10.2013.
- 9 Mullins, O. C. 2009. The Modified Yen Model. Verkkodokumentti. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef300185p>. Luettu 16.8.2013.
- 10 Mullins, O.C. ym. 2012. Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model. Verkkodokumentti. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef300185p>. Luettu 16.8.2013.
- 11 Wiehe, I. A. & Kennedy, R. J. 1999. The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility. Verkkodokumentti. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef990133%2B>. Luettu 16.8.2013.
- 12 Karvinen, E. 2013. Erikoisasiantuntija, Neste Oil, Porvoo. Sähköposti. 10.10.2013.
- 13 Ulrich, B. 1932. Process for treating oil, US 1949989 A. Verkkodokumentti <http://www.google.com/patents/US1949989?dq=1,949,989&hl=fi&sa=X&ei=rWwtUrfNCle34wSG94Ag&ved=0CD0Q6AEwAQ>. Luettu 23.8.2013.

- 14 Lucas, A. G. 2000. Modern Petroleum Technology, Vol. 2. USA: Wiley.
- 15 Pierre Fabre Médicament. Supercritical Solutions. 2013. Verkkodokumentti <http://www.supercritical-solutions.com/en/supercritical-co2>. Luettu 27.10.2013.
- 16 Kellogg Brown & Root, Inc. 2013. Rose® An Economic Option to Improve Refining Margins, Presentation 2397, 11<sup>th</sup> International Bottom of the Barrel Technology Conference.
- 17 McKenna, A. M. Purcell, J. M. Rodgers, R. P. and Marshall, A. G. 2009. Identification of Vanadyl Porphyrins in a Heavy Crude Oil and Raw Asphaltene by Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Mass Spectrometry. Verkkodokumentti. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef800999e>. Luettu 11.9.2013.
- 18 NTS Instruments. 2013. Verkkodokumentti. <http://www.ntsstruments.com/sara-method.html>. Luettu 11.9.2013.
- 19 Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2008. Laboratorion analyysitekniikka, 5. - 6. painos. Helsinki: Edita.
- 20 Concordia College, Moorhead, Minnesota. Analytical Chemistry Laboratory Manual. 2013. Verkkodokumentti. <http://wwwwp.cord.edu/dept/chemistry/analyticallabmanual/experiments/icpaes/intro.html>. Luettu 27.10.2013.
- 21 Kittiwake, P. Vanadium and Sodium. 2013. Verkkodokumentti [http://www.kittiwake.com/bunker\\_fuel\\_vanadium\\_sodium](http://www.kittiwake.com/bunker_fuel_vanadium_sodium). Luettu 27.9.2013.
- 22 Neste Oil. NM 228. Komponenttianalyysi bitumista, latroscan-menetelmä.
- 23 Karvinen, E. 2013. Erikoisasiantuntija, Neste Oil, Porvoo. Suullinen tiedonanto. 23.10.2013.



Method Name: Multi-metallit vesi

Inst: Symbol, Wavelength, Name, and Function

Description : Multi-metallit vedessä

Element	Wavelength nm	Name	Function
Al	308.219	Al 308.215	Analyte
Ba	233.528	Ba 233.527	Analyte
Ca	317.935	Ca 317.933	Analyte
Cd	228.803	Cd 228.802	Analyte
Co	228.617	Co 228.616	Analyte
Cr	267.723	Cr 267.716	Analyte
Cu	327.397	Cu 327.393	Analyte
Fe	259.955	Fe 259.939	Analyte
K	766.541	K 766.490	Analyte
Li	670.809	Li 670.784	Analyte
Mg	285.214	Mg 285.213	Analyte
Mn	257.613	Mn 257.610	Analyte
Mo	202.033	Mo 202.031	Analyte
Na	589.623	Na 589.592	Analyte
Ni	227.018	Ni 227.022	Analyte
Pb	220.352	Pb 220.353	Analyte
Sr	407.784	Sr 407.771	Analyte
V	311.073	V 311.071	Analyte
Zn	213.859	Zn 213.857	Analyte

Inst: Spectrometer, Read Time, Replicates

Spectral Profiling: No Resolution: Normal  
Purge Gas Flow : Normal

Read Delay Time (sec) : 70

Replicates : 3

Read Time : Auto Min Time : 5.000 sec Max Time: 20.000 s

#### Survey and Auto Integration Spectral Windows

Element	Wavelength (nm)	Survey Lower	Survey Upper	Auto Lower	Auto Upper
Al	308.219	308.122	308.320	308.122	308.320
Ba	233.528	233.402	233.609	233.402	233.609
Ca	317.935	317.836	318.040	317.836	318.040
Cd	228.803	228.732	228.879	228.732	228.879
Co	228.617	228.546	228.693	228.546	228.693
Cr	267.723	267.508	267.811	267.508	267.811
Cu	327.397	327.296	327.506	327.296	327.506
Fe	259.955	259.860	260.028	259.860	260.028
K	766.541	766.173	766.855	766.173	766.855
Li	670.809	670.495	671.115	670.495	671.115
Mg	285.214	285.126	285.309	285.126	285.309
Mn	257.613	257.530	257.822	257.530	257.822
Mo	202.033	201.968	202.098	201.968	202.098
Na	589.623	589.300	589.925	589.300	589.925
Ni	227.018	226.952	227.097	226.952	227.097
Pb	220.352	220.284	220.425	220.284	220.425
Sr	407.784	407.583	407.986	407.583	407.986
V	311.073	310.976	311.176	310.976	311.176
Zn	213.859	213.791	213.928	213.791	213.928

**Sampler: Plasma Parameters**

Source Equilibration Delay : 8 sec  
 Plasma Aerosol Type : Wet  
 Nebulizer Start-up Conditions: Instant

**Plasma Params: Variable**

F'n	Analyte	Plas L/min	Aux L/min	Neb L/min	Power Watts	View Dist	Plasma View
A	Al 308.215	15	0.2	0.80	1400	15.0	Radial
A	Ba 233.527	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	Ca 317.933	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	Cd 228.802	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	Co 228.616	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	Cr 267.716	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	Cu 327.393	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	Fe 259.939	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	K 766.490	15	0.2	0.80	1400	15.0	Radial
A	Li 670.784	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	Mg 285.213	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	Mn 257.610	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	Mo 202.031	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	Na 589.592	15	0.2	0.80	1400	15.0	Radial
A	Ni 227.022	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	Pb 220.353	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	Sr 407.771	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	V 311.071	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial
A	Zn 213.857	15	0.2	0.80	1400	15.0	Axial

**Sampler: Peristaltic Pump Parameters**

Sample Flow Rate : 1.50 mL/min  
 Sample Flush Time(sec) : 5

**Sampler: Wash Parameters**

Wash Frequency : Between Samples  
 Wash Location : 0  
 Wash Rate(mL/min) : 1.50  
 Wash Time (sec) : 50

**Process: Peak Algorithms and Points/Peak**

F'n	Analyte	Peak Algorithm	Pts/Peak
A	Al 308.215	Peak Area	1
A	Ba 233.527	Peak Area	1
A	Ca 317.933	Peak Area	1
A	Cd 228.802	Peak Area	1
A	Co 228.616	Peak Area	1
A	Cr 267.716	Peak Area	1
A	Cu 327.393	Peak Area	1
A	Fe 259.939	Peak Area	1
A	K 766.490	Peak Area	1
A	Li 670.784	Peak Area	1

A	Mg 285.213	Peak Area	1
A	Mn 257.610	Peak Area	1
A	Mo 202.031	Peak Area	1
A	Na 589.592	Peak Area	1
A	Ni 227.022	Peak Area	1
A	Pb 220.353	Peak Area	1
A	Sr 407.771	Peak Area	1
A	V 311.071	Peak Area	1
A	Zn 213.857	Peak Area	1

---

**Process: Spectral Overlap and Background Correction**

F'n	Analyte	Overlap Correction	Background Correction	BGC1	BGC2
A	Al 308.215	None	2-Point	-0.037	0.061
A	Ba 233.527	None	2-Point	-0.026	0.035
A	Ca 317.933	None	2-Point	-0.035	0.043
A	Cd 228.802	None	2-Point	-0.026	0.023
A	Co 228.616	None	2-Point	-0.020	0.028
A	Cr 267.716	None	2-Point	-0.043	0.030
A	Cu 327.393	None	2-Point	-0.031	0.034
A	Fe 259.939	None	2-Point	-0.029	0.024
A	K 766.490	None	2-Point	-0.080	0.081
A	Li 670.784	None	2-Point	-0.110	0.123
A	Mg 285.213	None	2-Point	-0.026	0.025
A	Mn 257.610	None	2-Point	-0.024	0.040
A	Mo 202.031	None	2-Point	-0.026	0.029
A	Na 589.592	None	2-Point	-0.074	0.078
A	Ni 227.022	None	2-Point	-0.016	0.025
A	Pb 220.353	None	2-Point	-0.025	0.024
A	Sr 407.771	None	2-Point	-0.042	0.035
A	V 311.071	None	2-Point	-0.029	0.025
A	Zn 213.857	None	2-Point	-0.024	0.026

IEC Table : None

MSF Table : None

---

**Process: Assign Internal Standards**

Do Calib Blanks contain internal standards: No

Report apparent concentrations for internal standards: No

Analyte	Internal Standard	Conc	Units
Al 308.215			
Ba 233.527			
Ca 317.933			
Cd 228.802			
Co 228.616			
Cr 267.716			
Cu 327.393			
Fe 259.939			
K 766.490			
Li 670.784			
Mg 285.213			
Mn 257.610			
Mo 202.031			
Na 589.592			
Ni 227.022			
Pb 220.353			
Sr 407.771			
V 311.071			

Zn 213.857

-----  
**Process: Assign Internal Standards Check**

Perform internal standards check: No

Analyte	Enabled/Disabled	Check Min(%)	Check Max(%)
---------	------------------	--------------	--------------

Action for internal standards failure: Repeat 1 time(s), then Continue  
-----**Calib: Blank and Standard IDs and Autosampler Locations**

Method of Additions: No

	ID	A/S Location
Calib Blank 1	Calib Blank 1	1

	ID	A/S Location
Calib Std 1	0,5 mg/l	2
Calib Std 2	1mg/l	3
Calib Std 3	5 mg/l	4
Calib Std 4	10 mg/l	5

-----  
**Calib: Calibration Standard Units and Concentrations**

Analyte	Calib Units	0,5 mg/l	1mg/l	5 mg/l	10 mg/l
Al 308.215	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Ba 233.527	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Ca 317.933	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Cd 228.802	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Co 228.616	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Cr 267.716	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Cu 327.393	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Fe 259.939	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
K 766.490	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Li 670.784	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Mg 285.213	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Mn 257.610	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Mo 202.031	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Na 589.592	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Ni 227.022	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Pb 220.353	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Sr 407.771	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
V 311.071	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0
Zn 213.857	mg/L	0.5	1.0	5.0	10.0

-----  
**Calib: Calibration and Reagent Blank Usage**

F'n	Element	Use Calib Blank	Subtract Reagent
A	Al 308.215	Calib Blank 1	n/a
A	Ba 233.527	Calib Blank 1	n/a
A	Ca 317.933	Calib Blank 1	n/a
A	Cd 228.802	Calib Blank 1	n/a
A	Co 228.616	Calib Blank 1	n/a
A	Cr 267.716	Calib Blank 1	n/a
A	Cu 327.393	Calib Blank 1	n/a
A	Fe 259.939	Calib Blank 1	n/a
A	K 766.490	Calib Blank 1	n/a
A	Li 670.784	Calib Blank 1	n/a
A	Mg 285.213	Calib Blank 1	n/a
A	Mn 257.610	Calib Blank 1	n/a
A	Mo 202.031	Calib Blank 1	n/a
A	Na 589.592	Calib Blank 1	n/a
A	Ni 227.022	Calib Blank 1	n/a
A	Pb 220.353	Calib Blank 1	n/a
A	Sr 407.771	Calib Blank 1	n/a
A	V 311.071	Calib Blank 1	n/a
A	Zn 213.857	Calib Blank 1	n/a

-----

**Calib: Calibration Equation and Sample Units**

F'n	Element	Calibration Equation	Sample Units	Max Decimal Places	Max Signif. Figures
A	Al 308.215	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Ba 233.527	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Ca 317.933	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Cd 228.802	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Co 228.616	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Cr 267.716	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Cu 327.393	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Fe 259.939	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	K 766.490	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Li 670.784	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Mg 285.213	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Mn 257.610	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Mo 202.031	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Na 589.592	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Ni 227.022	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Pb 220.353	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Sr 407.771	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	V 311.071	Lin Thru 0	mg/kg	3	4
A	Zn 213.857	Lin Thru 0	mg/kg	3	4

-----

**Calib: Initial Calibration Options**

When opening this method manually :

Clear calibration curve(s) and construct a new calib curve.

When using this method in a multimethod sequence:

Start using the existing calibration curve set.

-----

**Calib : Multi Line Calibration**

Not Enabled

#### Analyte Concentrations Added to Recovery Check Samples

Concentration Units : Sample

Analyte	Conc Units	Recovery Set1	Recovery Set2	Recovery Set3	Recovery Set4	Recovery Set5	Recovery Set6
Al	308.215 mg/kg						
Ba	233.527 mg/kg						
Ca	317.933 mg/kg						
Cd	228.802 mg/kg						
Co	228.616 mg/kg						
Cr	267.716 mg/kg						
Cu	327.393 mg/kg						
Fe	259.939 mg/kg						
K	766.490 mg/kg						
Li	670.784 mg/kg						
Mg	285.213 mg/kg						
Mn	257.610 mg/kg						
Mo	202.031 mg/kg						
Na	589.592 mg/kg						
Ni	227.022 mg/kg						
Pb	220.353 mg/kg						
Sr	407.771 mg/kg						
V	311.071 mg/kg						
Zn	213.857 mg/kg						

#### Sample Limits

Not Enabled

#### QC Sample Definition

QC	Sample ID	A/S Loc	Count as Sample	Subtract Reagent Blank
----	-----------	------------	--------------------	---------------------------

#### QC Sample Concentrations and Limits

#### Schedule for QC Analyses

QC	Sample ID	After Init Cal	After Recal	Periodic	Freq	At End
----	-----------	-------------------	----------------	----------	------	--------

Periodic Timing of Analyses

Frequency ... Same for all QC's : 10

#### Failure Actions for After-Calibration QC's

Times to When All Additional

QC	Sample ID	Retry QC	Tries Fail	Message
----	-----------	----------	------------	---------

**Failure Actions for Periodic QC's**

QC	Sample ID	Times to Retry QC	When All Tries Fail	Additional Message
----	-----------	----------------------	------------------------	-----------------------

**Failure Actions for At-End QC's**

QC	Sample ID	Times to Retry QC	When All Tries Fail	Additional Message
----	-----------	----------------------	------------------------	-----------------------

**Maximum Retries After QC Failure**

After a group of standards or unknowns has been  
reanalyzed 1 times, then Continue

**Options**

Include in Results Display and Printed Log:

Headers:

- \* Analytical Header
- \* Method Header (Short)
- \* Sample Header
- Start each sample on a new page

Sample Data Items:

- Replicate Data
- \* Means and Statistics
- Auto Integration Report
- Over Calibration Message

Summary Items:

- Analysis List
- \* Matrix Test Reports
- \* Calibration Summary
- Detailed Calibration Summary

Save with Results:

- \* Spectral Data
- Universal Data

Remarks

**Kokeiden punnitustulokset ja saannot**

<b>Liutotin</b>	<b>Oktaani</b>	<b>Heptaani</b>			<b>Heksaani</b>		
<b>Öljy-liuotinsuhde</b>	1:40	1:30	1:40	1:50	1:30	1:40	1:50
<b>Liutinta (ml)</b>	400	300	400	500	300	400	500
<b>Öljyä (g)</b>	9,979	9,964	10,051	10,038	10,006	10,020	10,039
<b>Asfalteeni (g)</b>	0,9029	0,8570	0,9870	0,9389	1,0686	1,0384	1,0476
<b>Malteeni (g)</b>	8,882	9,043	8,894	8,968	8,853	8,908	8,955
<b>Asfalteenisaanto (%)</b>	9,0	8,6	9,8	9,4	10,7	10,4	10,4
<b>Malteenisaanto (%)</b>	89,0	90,8	88,5	89,3	88,5	88,9	89,2
<b>Kokonaissaanto (%)</b>	98,1	99,4	98,3	98,7	99,2	99,3	99,6



IATROSCAN		Lähtö-öljy				
		TYYDYTTYNEET, %	AROMAATIT, %	HARTSIT, %	ASFALTEENIT, %	
SAUVAT 5033		5,5	62,7	21,7	10,1	100,0
		6,0	62,9	20,8	10,3	100,0
		5,7	63,7	20,7	9,8	99,9
		5,3	62,7	22,3	9,8	100,1
	Keskiarvo:	5,6	63,0	21,4	10,0	100,0
	Keskihaionta:	0.3	0.4	0.7	0.2	

IATROSCAN		Oktaani 1:40				
		TYÖDYTTYNEET, %    AROMAATIT, %    HARTSIT, %    ASFALTEENIT, %				
SAUVAT 5033		6,1	66,9	22,3	4,7	100,0
		5,7	66,6	22,9	4,8	100,0
		5,5	67,0	22,6	4,9	100,0
		5,4	67,0	22,6	5,0	100,0
	Keskiarvo:	5,7	66,9	22,6	4,9	100,0
	Keskihajonta:	0,3	0,2	0,2	0,1	

IATROSCAN		Heptaani 1:30				
		TYYDYTTYNEET, %    AROMAATIT, %    HARTSIT, %    ASFALTEENIT, %				
SAUVAT 5033		6,3	66,4	23,6	3,6	99,9
		5,8	65,9	24,4	3,9	100,0
		6,2	65,3	24,1	4,4	100,0
	Keskiarvo:	6,1	65,9	24,0	4,0	100,0
	Keskihajonta:	0,2	0,4	0,3	0,3	

IATROSCAN		Heptaani 1:40							
		<table><tr><th>TYYDYTTYNEET, %</th><th>AROMAATIT, %</th><th>HARTSIT, %</th><th>ASFALTEENIT, %</th></tr></table>				TYYDYTTYNEET, %	AROMAATIT, %	HARTSIT, %	ASFALTEENIT, %
TYYDYTTYNEET, %	AROMAATIT, %	HARTSIT, %	ASFALTEENIT, %						
SAUVAT 5033		5,6	68,6	22,9	2,9	100,0			
		5,8	68,9	22,4	3,0	100,1			
		7,1	68,2	21,9	2,4	99,6			
		5,8	65,9	25,3	3,0	100,0			
	Keskiarvo:	6,1	67,9	23,1	2,8	99,9			
	Keskihajonta:	0,6	1,2	1,3	0,2				

IATROSCAN		Heptaani 1:50							
		<table><tr><td>TYYDYTTYNEET, %</td><td>AROMAATIT, %</td><td>HARTSIT, %</td><td>ASFALTEENIT, %</td></tr></table>				TYYDYTTYNEET, %	AROMAATIT, %	HARTSIT, %	ASFALTEENIT, %
TYYDYTTYNEET, %	AROMAATIT, %	HARTSIT, %	ASFALTEENIT, %						
SAUVAT 5033									
		5,8	67,8	23,0	3,5	100,1			
		6,4	68,4	22,2	3,1	100,1			
		6,2	69,2	21,9	2,7	100,0			
		5,8	68,7	22,1	3,4	100,0			
Keskiarvo:		6,1	68,5	22,3	3,2	100,1			
Keskihajonta:		0,3	0,5	0,4	0,3				

IATROSCAN		Heksaani 1:30							
		<table><tr><th>TYDYTTYNEET, %</th><th>AROMAATIT, %</th><th>HARTSIT, %</th><th>ASFALTEENIT, %</th></tr></table>				TYDYTTYNEET, %	AROMAATIT, %	HARTSIT, %	ASFALTEENIT, %
TYDYTTYNEET, %	AROMAATIT, %	HARTSIT, %	ASFALTEENIT, %						
SAUVAT 5033		6,4	67,9	23,4	2,3	100,0			
		6,3	66,0	24,9	2,8	100,0			
		6,5	67,1	23,5	2,9	100,0			
		6,2	67,0	24,0	2,8	100,0			
	Keskiarvo:	6,4	67,0	24,0	2,7	100,0			
	Keskihajonta:	0,1	0,7	0,6	0,2				

IATROSCAN		Heksaani 1:40				
		TYYDYTTYNEET, %    AROMAATIT, %    HARTSIT, %    ASFALTEENIT, %				
SAUVAT 5033		6,5	69,6	21,2	2,7	100,0
		6,4	69,5	21,7	2,4	100,0
		6,2	68,7	22,6	2,6	100,1
		6,2	69,3	21,8	2,7	100,0
	Keskiarvo:	6,3	69,3	21,8	2,6	100,0
	Keskihajonta:	0,1	0,3	0,5	0,1	

IATROSCAN		Heksaani 1:50				
		TYYDYTTYNEET, %    AROMAATIT, %    HARTSIT, %    ASFALTEENIT, %				
SAUVAT 5033		5,6	67,9	23,9	2,6	100,0
		5,8	68,2	23,5	2,4	99,9
		6,2	67,3	24,0	2,5	100,0
						0,0
	Keskiarvo:	5,9	67,8	23,8	2,5	100,0
Keskihajonta:		0,2	0,4	0,2	0,1	

## ICP-tulokset

Asfalteenijakeet								
Liuotin Liuotinsuhde Metalli	Oktaani		Heptaani		Heksaani		Sokea	
	1:40	1:30	1:40	1:50	1:30	1:40	1:50	
Metallipitoisuus (mg/kg)								
Al	19,2	27,3	19,0	24,5	16,7	19,5	16,6	0,4
Ca	22,5	23,6	21,5	22,8	17,7	22,5	18,9	1,5
Cd	-2,1	-3,2	-2,1	-3,2	-2,1	-2,7	-2,6	0,0
Co	1,2	1,3	1,2	1,3	1,2	1,3	1,1	0,0
Cr	6,4	7,7	3,9	6,0	4,2	5,0	4,8	0,5
Cu	0,8	0,8	0,7	1,1	0,8	6,7	2,1	0,1
Fe	98,5	101,1	84,7	91,8	78,4	105,1	81,6	1,9
K	4,3	12,6	8,1	21,4	6,2	12,8	9,4	0,4
Mg	5,1	5,8	6,1	6,4	4,5	5,8	5,7	0,2
Mn	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4	0,7	0,5	0,0
Mo	2,8	3,8	3,5	4,0	4,0	3,6	3,2	0,4
Na	152,5	141,8	141,3	144,8	133,4	136,2	139,8	1,2
Ni	270,3	296,6	282,0	292,5	276,1	268,2	254,3	0,4
Pb	1,1	0,0	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2	0,0
V	767,0	871,9	805,9	861,6	800,4	822,0	827,3	0,0
Zn	6,7	7,6	7,5	7,0	6,0	13,8	6,7	1,0

Malteenijakeet								
Liutotin	Oktaani		Heptaani		Heksaani		Sokea	
Liutotinsuhde	1:40	1:30	1:40	1:50	1:30	1:40	1:50	
Metalli	Metallipitoisuus (mg/kg)							
Al	1,8	1,6	1,1	1,8	1,0	1,2	1,3	0,4
Ca	3,2	3,4	1,9	2,7	2,8	2,0	1,8	1,5
Cd	-0,2	-0,2	-0,1	-0,1	-0,1	-0,2	-0,1	0,0
Co	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0
Cr	0,4	0,5	0,4	1,8	0,8	0,6	0,6	0,5
Cu	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe	1,1	2,4	1,5	6,4	1,3	1,4	1,3	1,9
K	2,1	3,0	2,4	0,9	0,6	0,4	1,5	0,4
Mg	0,4	1,1	0,3	0,5	0,4	0,4	0,4	0,2
Mn	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Mo	0,4	0,7	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
Na	4,6	7,4	5,5	5,2	3,5	3,9	3,5	1,2
Ni	29,4	29,8	27,7	28,3	24,5	24,8	25,2	0,4
Pb	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V	87,3	79,2	73,1	74,5	63,9	66,5	66,3	0,0
Zn	0,4	0,6	0,3	0,4	1,3	1,0	0,5	1,0